

(51)

Int. Cl. 2:

A 61 K 7-11
C 08 L 77-10

11

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DT 24 56 638 A1

(11)

Offenlegungsschrift 24 56 638

(21)

Aktenzeichen: P 24 56 638.9

(22)

Anmeldetag: 29. 11. 74

(43)

Offenlegungstag: 5. 6. 75

(30)

Unionspriorität:

(32) (33) (31)

30. 11. 73 Luxemburg 68901

(54)

Bezeichnung:

Mittel zur Konditionierung von Haaren

(71)

Anmelder:

L'Oreal, Paris

(74)

Vertreter:

Reitstötter, J., Prof. Dipl.-Ing. Dipl.-Chem. Dr.phil. Dr.techn.;
Bunte, W., Dr.-Ing.; Kinzebach, W., Dipl.-Chem. Dr. phil.; Pat.-Anwälte,
8000 München

(72)

Erfinder:

Vanlerberghe, Guy, Montjay-la-Tour par Claye-Souilly; Sebag, Henri;
Grollier, Jean-Francois; Zysman, Alexandre; Paris (Frankreich)

DT 24 56 638 A1

PATENTANWÄLTE
PROF. DR. DR. J. REITSTÖTTER
DR.-ING. WOLFRAM SÜNTE
DR. WERNER KINZEBACH

D-8000 MÜNCHEN 40, BAUERSTRASSE 22 · FERNRUF (089) 37 65 83 · TELEX 5215208 ISAR D
POSTANSCHRIFT: D-8000 MÜNCHEN 43, POSTFACH 780

2456638

München, den 29. Nov. 1974
M/15 561

L ' O R E A L
14, Rue Royale
Paris / Frankreich

Mittel zur Konditionierung von Haaren

Die vorliegende Erfindung betrifft ein kosmetisches Mittel, das den Zustand von Haaren sowie das Aussehen des Haars verbessert.

Es ist bekannt, daß die Haare vieler Personen aufgrund des allgemeinen Zustands oder von Beschädigungen als Folge der Wirkung atmosphärischer Mittel oder der Wirkung von Behandlungen, wie Entfärbungen, Dauerwellungen oder Färbungen häufig schwierig zu schlichten und zu frisieren sind, und zwar insbesondere bei fülligem Haar. Sie sind im allgemeinen - und dies in unterschiedlichem Maße - trocken, glanzlos und widerspenstig, oder es fehlt

. 2 .

ihnen "Stärke" oder "Sprungkraft".

Bislang wurde versucht, diese Nachteile zu vermindern oder zu korrigieren, indem man auf die Haare ein Mittel zur "Konditionierung von Haar" aufbrachte, das dazu dienen sollte, den Zustand von feuchtem und von trockenem Haar, sowie das Kämmen und das Formwellen zu verbessern.

Unter dem Begriff "Konditionierung von Haar" versteht man eine Behandlung, die bei gleichzeitiger Erleichterung des Schlichtens und des Kämmens feuchter Haare, trockenen Haaren eine "Quellung" und Elastizität verleiht, wodurch ein guter Sitz der Frisur gewährleistet wird. Die Mittel, die die "Konditionierung von Haar" sicherstellen, werden "Konditionierungsmittel" genannt.

Für Konditionierung von Haaren wurden bereits synthetische Polymere verwendet, wie Polyäthylenimine, Polyvinylpyridine, p-Vinylbenzyltrimethylammonium-polychlorid und Diallyldimethylammonium-polychlorid. Diese Polymeren besitzen jedoch den Nachteil, daß sie mit anionischen Shampoos nicht verträglich sind.

In Mitteln für Haare hat man ebenfalls bereits polymere Polyaminoamide (erhalten durch Polykondensation einer Dicarbonsäure und eines Polyalkylenpolyamins), polymere Polyaminoureylene und polymere Alkylenpolyamine, die insbesondere durch Epichlorhydrin in Mengen modifiziert sind, die annähernd stöchiometrischen Verhältnissen, bezogen auf die Amingruppierungen des Polyaminoamids entsprechen, verwendet. Die Zugabe dieser beträchtlichen Mengen an Epichlorhydrin hat zur Folge, daß in den Molekülen des vernetzten Polymeren reaktive Gruppierungen vorliegen. Diese Polymeren tragen tatsächlich alkylisierende Gruppierungen, die mit nukleophilen Gruppierungen, wie Aminen, Thiolen, Sulfiten und dergleichen reagieren kön-

. 3 .

nen. Beispielhaft für solche alkylierenden Gruppierungen können die Azetidiniumringe genannt werden.

Die hauptsächliche Folge des Vorhandenseins solcher reaktiver Gruppierungen ist eine mangelnde Stabilität derartiger Verbindungen, die sich zersetzen können, wenn sie in Lösung stehengelassen werden.

Überdies macht das Vorhandensein derartiger alkylierender Gruppierungen diese Produkte hinsichtlich ihrer Anwendung auf die menschliche Haut in höchstem Maße suspekt.

Es wurde auch die Verwendung von wärmehärtbaren Polymeren, die durch Hitze vernetzen, als "Konditionierungsmittel für Haare" vorgeschlagen.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein "Haarkonditionierungsmittel", das diese Nachteile vermeidet und das aus einem vernetzten Polyaminopolyamid besteht, das keine reaktiven Gruppen aufweist und das chemisch gesehen stabil ist.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Konditionierungsmittel für Haare, das bei normaler Temperatur angewendet werden kann und das in Form eines zur Verwendung fertigen Mittels vorliegt.

Erfindungsgemäß wird auch ein "Haarkonditionierungsmittel" geschaffen, das mit den anionischen Shampoos verträglich ist, wodurch eine zufriedenstellende Schlichtung feuchter Haare und eine gute Elastizität von trockenen Haaren gewährleistet werden, so daß ein guter Halt der Frisur sichergestellt wird.

Die Erfindung betrifft auch ein kosmetisches Mittel für Haare, das mindestens ein vernetztes Polymeres enthält, das in Wasser

. 4 .

löslich ist und das durch Vernetzen eines durch Polykondensation einer sauren Verbindung mit einem Polyamin hergestellten Polyaminopolyamids (A) erhalten wird. Die saure Verbindung ist ausgewählt unter

- (I) organischen Dicarbonsäuren,
- (II) aliphatischen Mono- und Dicarbonsäuren mit äthylenischer Doppelbindung,
- (III) den Estern der zuvor genannten Säuren, vorzugsweise mit niedrigen Alkanolen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und
- (IV) den Mischungen dieser Verbindungen.

Das Polyamin ist ausgewählt unter bis-primären, mono- oder disekundären Polyalkylen-polydiaminen. 0 bis 40 Mol-% dieses Polyamins können durch ein bis-primäres Diamin vorzugsweise Äthylendiamin oder durch ein bis-sekundäres Diamin vorzugsweise Piperazin ersetzt sein und 0 bis 20 Mol-% können durch Hexamethylendiamin ersetzt sein. Die Vernetzung wird mit einem Vernetzungsmittel (B) ausgeführt, das ausgewählt ist unter Epihalohydrinen, Diepoxyden, Dianhydriden, ungesättigten Anhydriden, zweifach ungesättigten Derivaten; die Vernetzung ist dadurch gekennzeichnet, daß man sie mit 0,025 bis 0,35 Mol Vernetzungsmittel pro Amingruppierung des Polyaminopolyamids (A) und im allgemeinen mindestens 0,025 bis 0,2 und insbesondere mindestens 0,025 bis 0,1 Mol Vernetzungsmittel pro Amingruppierung des Polyaminopolyamids (A) durchführt.

Im erfindungsgemäßen Mittel besitzt das vernetzte Polymere folgende Kennzeichen:

- (1) Es ist in Wasser zu 10 % vollständig löslich, ohne daß sich ein Gel bildet;
- (2) Die Viskosität einer 10 %igen Lösung in Wasser bei 25°C ist größer als 3 Centipoise und liegt im allgemeinen zwi-

- 4 -

509823/0994

5.
schen 3 und 200 und sie ist insbesondere gleich oder größer als 20 Centipoise und kleiner als 50 Centipoise;

- (3) Es trägt keine reaktive Gruppierung und insbesondere weist es keine alkylierende Eigenschaft auf und es ist chemisch stabil.

Die zur Herstellung der Polyaminopolyamide (A) brauchbaren Säuren sind ausgewählt unter:

gesättigten organischen Dicarbonsäuren mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Adipinsäure, 2,2,4-Trimethyl- und 2,4,4-Trimethyladipinsäure, Terephthalsäure, aliphatischen Mono- und Dicarbonsäuren mit äthylenischer Doppelbindung, beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure.

Zu den bevorzugten Säuren gehören die Adipinsäure und die Additionsverbindungen aus einem Alkyldiamin mit ungesättigten Säuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure.

Besonders bevorzugt ist die Adipinsäure.

Man kann auch die Ester der obigen Säuren verwenden.

Es ist ebenfalls möglich, Mischungen von zwei oder mehreren Carbonsäuren oder deren Estern zu verwenden.

Die zur Herstellung von Polyaminopolyamiden (A) brauchbaren Polyamine sind ausgewählt unter bisprimären, mono- oder disekundären Polyalkylenpolyaminen, beispielsweise Diäthylentriamin, Dipropylenetriamin, Triäthylentetramin und deren Mischungen.

Die Polykondensation wird gemäß bekannten Arbeitsweisen, durch Mischung der Reaktionsteilnehmer, anschließendes Erhitzen auf 80 bis 250°C und vorzugsweise 100 bis 180°C während 1 bis 8 Std. - je nach gebrauchten Reaktionsteilnehmern - durchgeführt.

. 6 .

Nach einem halbstündigen bis einstündigem Erhitzen zum vollständigen Rückfluß entfernt man das Wasser oder den Alkohol, die während der Polykondensation gebildet wurden, zuerst bei Normaldruck, später unter vermindertem Druck.

Die Reaktionen erfolgen unter einem Stickstoffstrom, um allzu starke Verfärbungen zu vermeiden und die Entfernung flüchtiger Substanzen zu erleichtern.

Bei der Durchführung der Reaktion gebraucht man vorzugsweise eine Menge an Dicarbonsäure und an Aminen in äquimolaren Verhältnissen, bezogen auf die primären Gruppierungen der Polyalkylenpolyamine.

Gemäß einer bevorzugten Herstellungsweise führt man die Polykondensation des vorzugsweise unter Diäthylentriamin, Triäthylentetramin, Dipropylentriamin und deren Mischungen ausgewählten Polyalkylenpolyamins entweder

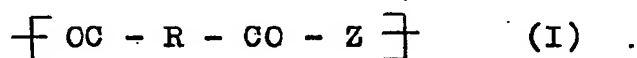
- (I) mit einer Dicarbonsäure, vorzugsweise Adipinsäure oder ihrem Dimethylester, oder
- (II) mit dem durch Addition eines Moleküls Äthylendiamin und zwei Molekülen eines Methylesters einer äthylenisch ungesättigten Säure, wie Methylacrylat, Methylmethacrylat oder Methylitaconat, erhaltenen Zwischenprodukts durch.

Die Additionsreaktionen des Äthylendiamins mit den ungesättigten Estern werden durch Mischung der Reaktionspartner bei 5 bis 80°C durchgeführt und die Polykondensationsreaktionen erfolgen durch Erhitzen während 30 bis 60 Min. zum Rückfluß, anschließend auf 120 bis 150°C unter Entfernung von Methylalkohol, oder bei 140 bis 175°C unter Entfernung von Wasser, zuerst unter Normaldruck, anschließend unter einem Teilvakuum von 15 mm Quecksilber.

.7.

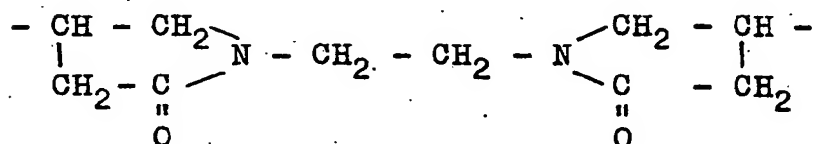
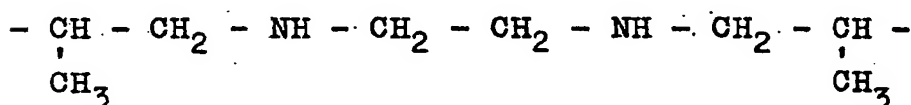
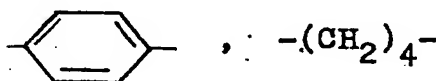
Die so erhaltenen Polyaminopolyamide (A) besitzen eine Viskosität in Wasser bei 10 % und bei 25°C von weniger als 3 Centipoise.

Die Konstitution der bevorzugten Polyaminopolyamide (A) kann durch die allgemeine Formel I



dargestellt werden, worin R für einen zweiwertigen Rest steht, der aus der verwendeten Säure oder des Additionsprodukts der Säure mit dem bisprimären oder bissekundären Amin herrührt.

Unter den bevorzugten Bedeutungen für den Rest R kann man die folgenden nennen:



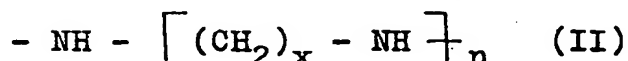
Diese Reste leiten sich von der Terephthalsäure, der Adipinsäure, dem Additionsprodukt von Äthylendiamin mit Acrylsäure,

. 8.

Methacrylsäure und Itaconsäure oder deren Ester ab.

Z bedeutet:

- 1) im Verhältnis von 60 bis 100 Mol-%, den Rest



worin $x = 2$ und $n = 2$ oder 3 oder
 $x = 3$ und $n = 2$,

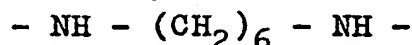
wobei sich dieser Rest vom Diäthylentriamin, vom Tri-
 äthylentetramin oder vom Dipropylentriamin ableitet;

- 2) im Verhältnis von 0 bis 40 Mol-%, den obigen Rest (II),
 worin $x = 2$ und $n = 1$ und der sich vom Äthyldiamin ab-
 leitet, oder den Rest



der sich vom Piperazin ableitet;

- 3) im Verhältnis von 0 bis 20 Mol-%, den Rest



der sich vom Hexamethyldiamin ableitet.

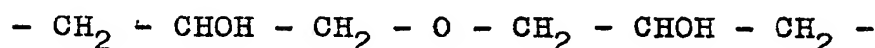
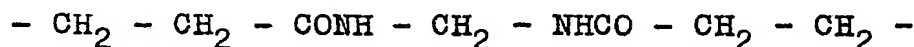
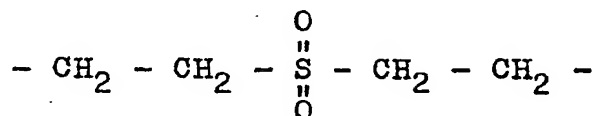
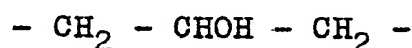
Die so erhaltenen Polyaminopolyamide werden anschließend durch
 Zugabe eines Vernetzungsmittels vernetzt. Als Vernetzungsmit-
 tel verwendet man eine bifunktionelle Verbindung, die ausge-
 wählt ist unter

- (a) Epihalohydrinen, beispielsweise Epichlorhydrin;
- (b) Diepoxiden, beispielsweise Diglycidyläther, N,N'-Bis-
 epoxypropylpiperazin;
- (c) Dianhydriden, beispielsweise dem Dianhydrid von Butan-
 tetracarbonsäure, dem Dianhydrid von Pyromellithsäure;
- (d) zweifach ungesättigten Derivaten, beispielsweise dem Di-
 vinylsulfon, dem Methylen-bis-acrylamid.

. 9.

Ein vorteilhaft zu verwendendes Vernetzungsmittel ist das Epichlorhydrin. Andere bevorzugte Vernetzungsmittel sind Divinylsulfon, Methylen-bis-acrylamid, Diglycidyläther und N,N'-Bis-epoxypropylpiperazin.

Diese Vernetzungsmittel führen jeweils zu den nachfolgenden Resten:



Die Vernetzungsreaktionen werden bei 20 bis 90°C, ausgehend von wäßrigen Lösungen mit 20 bis 30 % Polyaminopolyamid durchgeführt, zu denen man das Vernetzungsmittel in sehr kleinen Anteilen zugibt, bis man eine wesentliche Zunahme der Viskosität erhält, ohne jedoch das Gel zu erhalten, das sich in Wasser nicht mehr lösen würde. Die Konzentration wird anschließend durch Zugabe von Wasser auf 10 % eingestellt und das Reaktionsmedium wird gegebenenfalls gekühlt.

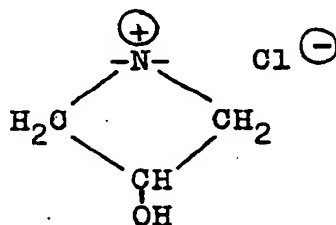
Gemäß einem wesentlichen Kennzeichen der Erfindung verwendet man zur Vernetzung der polymeren Polyaminopolyamide 0,025 bis 0,35 Mol Vernetzungsmittel pro Amingruppierung des Polyaminopolyamids. Eine interessante Kategorie dieser vernetzten Polymeren wird erhalten, indem man mindestens

- 10.

0,025 bis 0,2 Mol Vernetzungsmittel pro Amingruppierung des Polyaminopolyamids verwendet. Eine weitere vorteilhafte Kategorie von vernetzten Polymeren erhält man, indem man mindestens 0,025 bis 0,1 Mol Vernetzungsmittel pro Amin-gruppierung des Polyaminopolyamids einsetzt.

Die Anteile an zu verwendendem Vernetzungsmittel, die gemäß der Art des Polyaminopolyamids und des Vernetzungsmittels variieren, können leicht bestimmt werden, indem man das gewünschte Vernetzungsmittel zu einer wäßrigen Lösung des Polyaminopolyamids in dem Maße zugibt, daß die Viskosität einer 10 %igen Lösung bei 25°C zwischen 3 Centipoise und dem Gelzustand liegt, während man gleichzeitig für eine vollständige Löslichkeit in Wasser Sorge trägt.

Ein Abweichen von den oben angegebenen Anteilen an Vernetzungsmittel hat die Bildung eines nicht mit Wasser verflüssigbaren Gels zur Folge, und zwar aufgrund einer zu starken Vernetzung. Erhöht man weiterhin die Menge an Vernetzungsmittel, erhält man wiederum Polymere, die in Wasser löslich sind, die sich jedoch in Abhängigkeit von der Zeit und der Temperatur weiterentwickeln. Dieser Entwicklungscharakter beruht auf der Anwesenheit von Substituenten im vernetzten Polymeren, die gegenüber nukleophilen Gruppierungen reaktiv sind. Verwendet man als Vernetzungsmittel das Epichlorhydrin in Mengen, die angenähert stöchiometrischen Verhältnissen entsprechen, bestehen die reaktiven Substituenten in erster Linie aus Azetidiniumringen.



- 10 -

509823/0994

. 11 .

Die vernetzten Polymeren, die man ausgehend von aus dem Stand der Technik bekannten Polyaminopolyamiden erhält und die in Mitteln für Haare verwendet werden, weisen reaktive Gruppierungen auf und besitzen deshalb eine geringe Haltbarkeit.

Die erfindungsgemäßen vernetzten Polymeren besitzen eine gute Haltbarkeit und sind mit den anionischen oberflächenaktiven Mitteln verträglich, während sie gleichzeitig ein gutes Schlichten von feuchten Haaren sicherstellen. Diese Verträglichkeit mit anionischen oberflächenaktiven Mitteln kann durch Alkylierung von sekundären Amingruppierungen der vernetzten Polyaminopolyamide sogar noch verbessert werden. Die Alkylierung steigert die Löslichkeit der vernetzten Polyaminopolyamide in Wasser in Gegenwart von anionischen oberflächenaktiven Mitteln.

Als Alkylierungsmittel kann man verwenden:

1. Ein Epoxyd, beispielsweise Glycidol, Äthylenoxyd, Propylenoxyd;
2. Eine Verbindung mit äthylenischer Doppelbindung, beispielsweise Acrylamid, Acrylsäure;
3. Chloressigsäure;
4. Ein Alkansulton, beispielsweise Propansulton oder Butansulton.

Die Alkylierung der vernetzten Polyaminopolyamide wird in wäßriger Lösung bei einer Konzentration von 10 bis 30 % und einer Temperatur zwischen 10 und 95°C durchgeführt. Der Alkylierungsgrad, bezogen auf die gesamte Basizität, d.h. die Anzahl an Mol Alkylierungsmittel, die bezogen auf die Gesamtzahl der Amingruppierungen fixiert ist, variiert zwischen 0 und 80 %. Der Basizitätsindex des Polymeren, ausgedrückt in meq/g gibt die Gesamtzahl an Milliäquivalenten an basischem Stickstoff pro Gramm an.

- 12 -

Die erfindungsgemäßen vernetzten Polymeren können in verschiedenen kosmetischen Mitteln für Haare zur Behandlung von normalen Haaren und insbesondere von empfindlich gewordenen Haaren verwendet werden. Sie können auch in Konzentrationen von 0,1 bis 5 %, vorzugsweise 0,2 bis 2,5 % und vorteilhafterweise von 0,3 bis 1,3 % in kosmetischen Mitteln für Haare und insbesondere in Shampoonierungsmitteln, wie anionischen, kationischen, nicht-ionischen, amphoteren oder zwitterionischen Shampoos, färbenden, tönenden Shampoos, in Frisiergels, Frisierlotionen, Lotionen zum "Bürsten", Wasserwell-Lotionen, Spüllotionen (rinse), nicht gespülten Wasserwellverstärkungslotionen, restrukturierenden Mitteln, in spezifischeren kosmetischen Mitteln, wie Antischuppenmitteln und anti-seborrhoeischen Mitteln, verwendet werden.

Unter "Spüllotion" versteht man eine Lotion, die man nach dem Shampoonieren aufbringt, um einen "Konditionierungseffekt der Haare" zu erhalten und die man nach einer Verweilzeit ausspült.

Unter "Lotion zum Bürsten" oder Wasserwell-Lotion versteht man eine Lotion, die nach dem Shampoonieren aufgebracht wird und die die Wasserwellung des Haares begünstigt, wobei diese Wasserwellung bei Haaren ausgeführt wird, die mittels einer Bürste benetzt wurden, und zwar während der Trocknung der Haare mittels eines Handtrockners. Diese Arbeitsweise ist günstig bei relativ kurzen Haaren.

Unter "nicht gespülten Wasserwellverstärkungslotionen" versteht man eine Lotion, die nach dem Shampoonieren und vor der Wasserwellung aufgebracht wird, die nicht ausgespült wird und die die Wasserwellung erleichtert und ihre Form und ihre Haltbarkeit verbessert.

Unter "restrukturierender Lotion" versteht man eine Lotion, die Produkte enthält, welche die Keratinkette der Haare ver-

- 13 -

stärken. Zu dieser Klasse von Produkten gehören die Methylol-derivate, wie die in den französischen Patentschriften Nr. 1 527 085 und 1 519 979 der Anmelderin beschriebenen Produkte.

Diese restrukturierenden Mittel werden im allgemeinen in Kombination mit kationischen Verbindungen verwendet, die das Schlichten der Haare in feuchtem Zustand erleichtern, die jedoch den Nachteil aufweisen, daß sie den Haaren im trockenen Zustand ein schmieriges Aussehen verleihen.

Die ein erfindungsgemäßes vernetztes Polymeres enthaltenden kosmetischen Mittel für Haare können einen pH zwischen 2 und 11 und vorzugsweise zwischen 3 und 8 aufweisen.

Sie können in verschiedenen üblichen Formen vorliegen, nämlich in Form wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Lösungen, Gels, Cremes, Dispersionen oder in Form von Aerosols.

Außer dem vernetzten Polymeren können sie auch alle üblicherweise in Mitteln für Haare verwendeten Bestandteile enthalten, insbesondere anionische, kationische, amphotere, zwitterionische oder nicht-ionische Oberflächenmittel, Synergisten, Stabilisierungsmittel, Verdickungsmittel, Emulgiermittel, Enthärtungsmittel, Konservierungsmittel, Farbstoffe, Parfüms und dergleichen. Diese Mittel können ebenfalls andere kosmetische Harze, insbesondere nicht-ionische, kationische oder anionische Harze enthalten.

Die Verbindung der erfindungsgemäßen Konditionierungsmittel mit den nicht-ionischen oberflächenaktiven Mitteln liefert besonders interessante Shampoos, insbesondere zur leichteren Schlichtung der Haare.

Unter den bevorzugten kosmetischen Polymeren oder Harzen, die in Kombination mit den vernetzten Polymeren verwendet werden

- 14.

können, kann man nennen die Copolymeren aus 10 % Crotonsäure und 90 % Vinylacetat mit einem Molekulargewicht von 10 000 bis 70 000, das Copolymere Vinylpyrrolidon (VP)/Vinylacetat (AV) mit einem Molekulargewicht von 30 000 bis 360 000, wobei das Verhältnis VP:AV zwischen 30:70 und 70:30 liegt, die quaternären Copolymeren aus Polyvinylpyrrolidon mit einem Molekulargewicht in der Größenordnung von 1 000 000, wie beispielsweise das von der GAF CORPORATION unter der Handelsbezeichnung "GAFQUAT 755" vertriebene Polymere, die kationischen Polymeren, die aus der Kondensation von Piperazin oder seiner Derivate

- (1) mit bifunktionellen Verbindungen, wie Alkyldihalogeniden oder Dihalogeniden von Alkylarylen, Bisepoxyden, Epihalohydrinen, zweifach ungesättigten Derivaten und/oder
- (2) mit einem primären Amin, dessen zwei Wasserstoffatome substituiert sein können und das sich wie eine bifunktionelle Verbindung verhält,
- (3) einmal mit einem Epihalohydrin und zum anderen mit einem hydroxylierten Amin, wie Diglycolamin, 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol oder mit einer Aminosäure, wie Glycocoll,

herrühren.

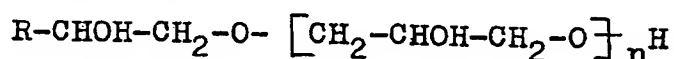
Von den oberflächenaktiven Mitteln, die in Verbindung mit den vernetzten Polymeren verwendet werden können, kann man nennen:

- (a) Die anionischen oberflächenaktiven Mittel, wie die Alkalisalze oder Alkanolaminsalze von sulfonierten Alkanen, Alkylsulfaten und Alkyläthersulfaten und deren Kondensationsprodukte mit Äthylenoxyd, beispielsweise das Natrium- oder Triäthanolaminsalz von Lauryl- oder Myristyläthersulfat, die Dinatriumsulfosuccinathalbestere von Alkanolamiden,

. 15 .

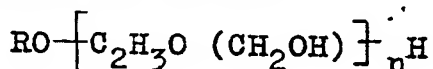
(b) die nicht-ionischen oberflächenaktiven Mittel, wie

- (I) die Kondensationsprodukte eines Monoalkohols, eines α -Diols oder eines Alkylphenols mit Glycidol, beispielsweise die Verbindungen der Formel



worin R einen aliphatischen, cycloaliphatischen oder arylaliphatischen Rest mit 7 bis 21 Kohlenstoffatomen darstellt und deren Mischungen, wobei die aliphatischen Ketten Äthergruppierungen, Thioäthergruppierungen und Hydroxymethylengruppierungen aufweisen können und $1 \leq n \leq 10$ ist,

- (II) die Verbindungen der Formel



worin R einen Alkylrest, Alkylenrest oder Alkylarylrest darstellt und n für 10 steht,

(c) die kationischen oberflächenaktiven Mittel, wie

- (I) das Dimethylhydroxymethyl-cetylammonium-chlorid oder

- (II) das Tetradecyl-trimethylammonium-bromid,

(d) die amphoteren oberflächenaktiven Mittel, wie die Carboxylderivate des Imidazols.

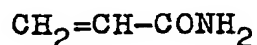
Die auf die empfindlich gewordenen Haare aufzubringenden erfindungsgemäßen kosmetischen Mittel enthalten vorteilhafterweise einen Elektrolyten. Die Anwesenheit des Elektrolyten im Mittel vermindert oder unterdrückt die Tendenz, die empfindlich gewordene Haare aufweisen, die Polymeren dauernd zu fixieren. Als Elektrolyten verwendet man die Alkali- oder Erdalkalisalze von Mineralsäuren oder organischen Säuren, die in Wasser löslich sind und vorzugsweise Chloride und Acetate von Natrium, Kalium, Ammonium und Kalzium. Die Menge an Elektrolyt ist nicht kritisch. Sie liegt vorzugsweise zwischen

- 46.

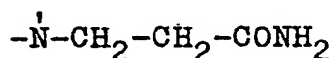
0,01 bis 5 % und vorteilhafterweise von 0,4 bis 3 %, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels. Das Verhältnis Elektrolyt:Polymeres liegt zwischen 0:1 und 1,5:1.

Die mit den zuvor angegebenen Vernetzungsmitteln vernetzten und mit einem Alkylierungsmittel, ausgewählt unter Acrylamid und Glycidol, alkylierten vernetzten polymeren Polyaminopolyamide (I) sind neue Verbindungen.

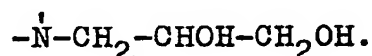
Während der Alkylierung eines vernetzten polymeren Polyaminopolyamids mit Acrylamid der Formel



kondensiert sich diese zuletzt genannte Verbindung mit den primären und/oder sekundären Amingruppierungen, wobei Ketten der Formel



entstehen; unter denselben Bedingungen führt das Glycidol zu Ketten der Formel

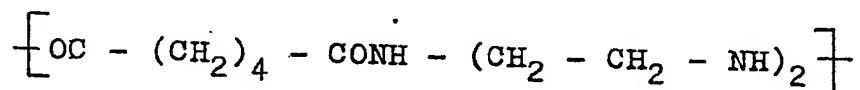


Beispiel 1

. 17.

Polykondensation von Adipinsäure und Diäthylentriamin.

Die Konstitution des erhaltenen Polymeren kann durch die nachfolgende Einheit charakterisiert werden:



Zu 619 g (6 Mol) Diäthylentriamin gibt man unter Rühren im Verlauf von 15 Min. unter einer Stickstoffatmosphäre 876 g (6 Mol) Adipinsäure. Anschließend erhitzt man das Reaktionsgemisch auf 145 bis 150°C, eine Temperatur, bei der man eine Kondensation von Wasser feststellt. Man hält während 45 Min. beim Rückfluß und entfernt dann das Wasser durch Destillation unter Normaldruck während 2 Std., anschließend unter vermindertem Druck (15 mm Hg) während 1 Stunde. Die Heiztemperatur steigt schrittweise bis auf 170°C.

Das so erhaltene Produkt wird in der Hitze vergossen. Nach Abkühlung liegt es in Form eines harten und spröden Harzes vor. Es ist transparent mit einer gelbgrünen Farbe und löst sich vollständig in Wasser.

Beispiel 1a

Vernetzung des gemäß Beispiel 1 erhaltenen Polymeren mit Epichlorhydrin.

Zu 200 g des gemäß der in Beispiel 1 beschriebenen Arbeitsweise erhaltenen Harzes, das in 800 g Wasser gelöst ist, gibt man unter Rühren 9 g Epichlorhydrin. Man erhitzt die Mischung auf 90°C und gibt anschließend sehr kleine Fraktionen, jeweils in Intervallen von 5 bis 10 Min., 1,8 g Epichlorhydrin zu, bis

. 18.

man eine Viskosität erhält, die größer als 50 Centipoise bei 65°C ist.

Durch Zugabe von 1098 g Wasser wird die Lösung anschließend sofort auf eine Konzentration von 10 % Trockenextrakt verdünnt.

Die nach 24 Std. bei 25°C gemessene auftretende Viskosität beträgt 31 Centipoise bei einem Geschwindigkeitsgradienten von 26,3 sec⁻¹.

Die Menge an verwendetem Vernetzungsmittel beträgt 11 Mol Epichlorhydrin pro 100 Amingruppierungen.

Beispiel 1b

Vernetzung des gemäß Beispiel 1 erhaltenen Polymeren mit Methylen-bis-acrylamid.

Zu 70 g gemäß der in Beispiel 1 beschriebenen Arbeitsweise hergestelltem Harz, das in 280 g Wasser gelöst ist, gibt man bei Umgebungstemperatur und unter Rühren 7 g Methylen-bis-acrylamid, anschließend erhitzt man die Mischung auf 80 bis 90°C. Nach 1 Std. Erhitzen beobachtet man eine beträchtliche Zunahme der Viskosität. Durch Zugabe von 413 g Wasser wird die Mischung anschließend auf 10 % Trockenextrakt verdünnt.

Man erhält eine klare Lösung mit einer auftretenden Viskosität von 32 Centipoise, gemessen nach 24 Std. bei 25°C und bei einem Geschwindigkeitsgradienten von 26,3 sec⁻¹.

Die Menge an verwendetem Vernetzungsmittel beträgt 12,1 Mol Methylen-bis-acrylamid pro 100 Amingruppierungen des Polyaminopolyamids.

- 19.

Beispiel 1c

Vernetzung des gemäß Beispiel 1 erhaltenen Polymeren mit N,N'-Bis-epoxypropylpiperazin.

Zu 20 g des gemäß der in Beispiel 1 beschriebenen Arbeitsweise hergestellten Polymeren, das in 80 g Wasser gelöst ist, gibt man bei normaler Temperatur und unter Rühren 1,50 g N,N'-Bis-epoxypropylpiperazin und erhitzt anschließend die Mischung auf 70 bis 80°C. Nach 15-minütigem Erhitzen erhält man ein Gel, das man sofort durch Zugabe von 113,5 g Wasser auf 10 %, bezogen auf Trockenextrakt, verdünnt.

Man erhält eine klare Lösung mit einer Viskosität von 32 Centipoise, gemessen nach 24 Std. bei 25°C und bei einem Geschwindigkeitsgradienten von 26,3 sec⁻¹. Die Menge an verwendetem Vernetzungsmittel beträgt 7,3 Mol N,N'-Bis-epoxypropylpiperazin pro 100 Amingruppierungen des Polyaminopolyamids.

Beispiel 1d

Vernetzung des gemäß Beispiel 1 erhaltenen Polymeren mit Divinylsulfon.

Zu 20 g des gemäß Beispiel 1 hergestellten Polymeren, das in 80 g Wasser gelöst ist, gibt man nach und nach bei Umgebungstemperatur 1,7 g Divinylsulfon, wobei man gerade eine anfängliche Gelbildung erhält. Anschließend verdünnt man schnell mit 100 ml Wasser.

Die auftretende Viskosität einer 10 %igen Lösung, gemessen nach 24 Std. bei 25°C und bei einem Geschwindigkeitsgradienten von 26,3 sec⁻¹ beträgt 27 Centipoise.

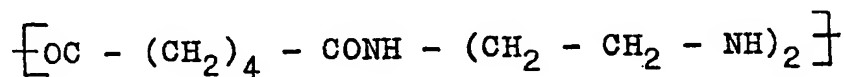
. 20.

Die Menge an verwendetem Vernetzungsmittel beträgt 13,9 Mol Divinylsulfon pro 100 Amingruppierungen des Polyaminopolyamids:

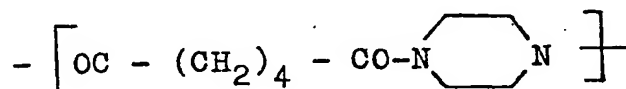
B e i s p i e l 2

Polykondensation von Adipinsäure und einer Mischung von Diäthylentriamin/Piperazin.

Die Konstitution des hergestellten Polymeren kann durch die zwei nachfolgenden Einheiten dargestellt werden, die im Verhältnis von 2:1 statistisch verteilt sind:



und



Die Mischung von 438 g (3 Mol) Adipinsäure und 86 g (1 Mol) Piperazin wird unter Rühren unter einer Stickstoffatmosphäre während 2 Std. auf 120 bis 135°C erhitzt. Bei dieser Temperatur gibt man anschließend im Verlauf von 90 Min. 206 g (2 Mol) Diäthylentriamin zu. Man destilliert das gebildete Wasser während 1 Std. bei 140 bis 170°C bei Normaldruck, anschließend während 1 Std. bei 170 bis 175°C unter 15 mm Hg ab.

Das so erhaltene Produkt liegt in Form eines harten, spröden, transparenten Harzes mit einer gelbgrünen Farbe vor.

-21.

B e i s p i e l 2a

Vernetzung des gemäß Beispiel 2 erhaltenen Polymeren mit Epichlorhydrin.

Zu 200 g Harz, das gemäß Beispiel 2 erhalten wurde und das in 800 g Wasser gelöst ist, gibt man unter Rühren bei Umgebungstemperatur 9 g Epichlorhydrin. Anschließend erhitzt man die Mischung auf 90°C und gibt dann 1,1 g Epichlorhydrin in kleinen Anteilen in Intervallen von 5 oder 10 Minuten zu, bis man eine Viskosität von 50 Centipoise erhält.

Anschließend wird die Lösung schnell mit 1091 g Wasser verdünnt, um eine Konzentration von 10 % zu erhalten.

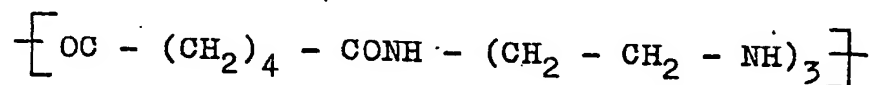
Die so erhaltene Lösung ist klar und ihre nach 24 Std. bei 25°C und bei einem Geschwindigkeitsgradienten von 26,3 sec⁻¹ gemessene Viskosität beträgt 52 Centipoise.

Die Menge an verwendetem Vernetzungsmittel beträgt 13,2 Mol Epichlorhydrin pro 100 Amingruppierungen des Polyaminopolyamids.

B e i s p i e l 3

Polykondensation von Adipinsäure und Triäthylentetramin.

Die Konstitution des nach diesem Beispiel hergestellten Polymeren kann durch die folgende Einheit dargestellt werden:



Zu 292 g (2 Mol) Triäthylentetramin gibt man unter einer Stickstoffatmosphäre im Verlauf von 20 Min. 292 g (2 Mol)

Adipinsäure in kleinen Fraktionen unter Rühren zu. Anschließend erhitzt man die Mischung während 1 Std. auf 145°C zum völligen Rückfluß. Das gebildete Wasser entfernt man durch Destillation bei Normaldruck während 3 Std. und bei vermindertem Druck von 15 mm Quecksilber während 1 Std., während man die Temperatur schrittweise bis auf 170 bis 175°C erhöht.

Auf diese Weise erhält man ein transparentes Harz mit gelber Farbe, dessen 10 %ige Lösung bei 25°C eine Viskosität von weniger als 2 Centipoise aufweist.

B e i s p i e l 3a

Vernetzung des gemäß Beispiel 3 erhaltenen Polymeren mit Epichlorhydrin.

Zu 200 g einer 20 %igen wäßrigen Lösung des Polymeren, das gemäß der Arbeitsweise von Beispiel 3 erhalten wurde, gibt man schnell unter Rühren 1,8 g Epichlorhydrin und erhitzt die Mischung während 30 Min. auf 90 bis 95°C . Anschließend gibt man bei derselben Temperatur sehr langsam 0,4 g Epichlorhydrin zu, bis man eine Viskosität von größer als 50 Centipoise, gemessen bei 65°C , erhält.

Durch Zugabe von 220 g Wasser wird die Lösung anschließend sofort auf eine Konzentration von 10 % Trockenextrakt verdünnt. Die erhaltene Lösung ist klar. Ihre Viskosität bei 25°C und bei einem Geschwindigkeitsgradienten von $26,3 \text{ sec}^{-1}$ beträgt 24 Centipoise.

Die Gesamtmenge an zugesetztem Epichlorhydrin beträgt 0,0242 Mol, entsprechend 7,8 Mol Vernetzungsmittel pro 100 Amingruppierungen des Polyaminopolyamids.

. 23.

Beispiel 3b

Vernetzung des gemäß Beispiel 3 erhaltenen Polymeren mit Methylen-bis-acrylamid.

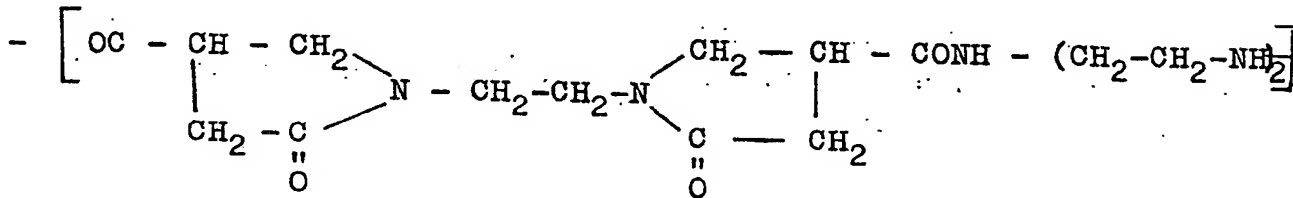
Zu 100 g einer 20 %igen wäßrigen Lösung des Polymeren, das gemäß der in Beispiel 3 beschriebenen Arbeitsweise erhalten wurde, gibt man 0,8 g Methylen-bis-acrylamid und erhitzt dann die Mischung während 25 Min. auf 70 bis 80°C. Man erhält hierbei ein lockeres Gel, das man sofort durch Zugabe von 108 g Wasser auf eine Konzentration von 10 % Trockenextrakt verdünnt. Die erhaltene Lösung ist klar. Ihre nach 24 Std. bei 25°C und bei einem Geschwindigkeitsgradienten von 26,3 sec⁻¹ gemessene Viskosität beträgt 43 Centipoise.

Die Menge an zugesetztem Methylen-bis-acrylamid entspricht 3,4 Mol Vernetzungsmittel pro 100 Amingruppierungen des Polyaminopolyamids.

Beispiel 4

Polykondensation des Reaktionsprodukts von 2 Mol Methylenitaconat und 1 Mol Äthylendiamin mit Diäthylentriamin.

Die Konstitution des nach diesem Beispiel hergestellten Polymeren kann durch die nachfolgende Einheit dargestellt werden:



- 24 -

Erste Stufe:

Zu 620 g (3,9 Mol) Methylitaconat gibt man im Verlauf von 1 Std. unter Rühren und unter einer Stickstoffatmosphäre 118 g (1,95 Mol) Äthylendiamin, während man die Temperatur bei 30°C hält.

Nach einer Nacht bei Umgebungstemperatur erhitzt man auf 80°C, um das Methanol zu entfernen, und zwar zuerst unter Normaldruck und anschließend unter vermindertem Druck von 15 mm Hg. Hierbei stellt man das Auftreten eines Niederschlags fest. Man nimmt die Reaktionsmischung mit 500 ml Benzol wieder auf und destilliert den Azeotrop Methanol/Benzol.

Man konzentriert und nimmt den Rückstand mit Aceton wieder auf. Auf diese Weise erhält man in 82 %iger Ausbeute das N,N'-Äthylen-bis-[4-methylcarboxylat-2-pyrrolidon] in Form eines weißen Pulvers mit einem Schmelzpunkt von 141 bis 142°C und einer Verseifungszahl von 6,35 meq/g.

Zweite Stufe:

Zu 198 g (0,63 Mol) des so erhaltenen Diesters gibt man bei Umgebungstemperatur 65,5 g (0,63 Mol) Diäthylentriamin und man destilliert das gebildete Methanol durch Erhitzen auf 120 bis 130°C, zuerst bei Normaldruck während 90 Min., anschließend bei vermindertem Druck von 15 mm Hg während 30 Minuten ab.

Auf diese Weise erhält man ein transparentes Harz, das hart und brüchig ist und das eine grün-gelbe Farbe aufweist und in Wasser vollständig löslich ist.

- 24 -

509823/0994

Beispiel 4a

. 25 .

Vernetzung des gemäß Beispiel 4 erhaltenen Polymeren mit Epichlorhydrin.

Zu 200 g Harz, das in 800 g Wasser gelöst ist, gibt man unter Rühren bei Umgebungstemperatur 13 g Epichlorhydrin. Man erhitzt die Mischung auf 90°C und gibt anschließend in kleinen Fraktionen in Intervallen von 5 oder 10 Minuten 2 g Epichlorhydrin zu, bis man den Beginn einer Gelbildung erhält. Anschließend verdünnt man schnell mit 1135 g kaltem Wasser, um die Lösung auf einen Gehalt von 10 % Trockenextrakt zu bringen.

Man erhält auf diese Weise eine klare Lösung, deren nach 24 Std. bei 25°C und bei einem Geschwindigkeitsgradienten von 26,3 sec⁻¹ gemessene Viskosität 49 Centipoise beträgt.

Die Menge an verwendetem Epichlorhydrin entspricht 22 Mol pro 100 Amingruppierungen des Polyaminopolyamids.

Beispiel 4b

Vernetzung des gemäß Beispiel 4 erhaltenen Polymeren mit Methylen-bis-acrylamid.

Zu 50 g des in Beispiel 4 erhaltenen Polymeren, das in 200 g Wasser gelöst ist, gibt man bei Umgebungstemperatur unter Rühren 1,5 g Methylen-bis-acrylamid und erhitzt anschließend die Mischung auf 85 bis 90°C. Anschließend gibt man schrittweise das Vernetzungsmittel zu, bis man eine Viskosität erhält, die bei 65°C größer als 50 Centipoise ist. Durch Zugabe von 285 g Wasser bringt man die Konzentration der Mischung auf 10 % Trockenextrakt.

. 26.

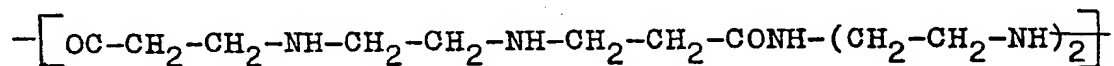
Man erhält eine klare Lösung mit einer Viskosität von 54 Centipoise bei 25°C und bei einem Geschwindigkeitsgradienten von 26,3 sec⁻¹.

Die Menge an zugesetztem Methylen-bis-acrylamid beträgt 3,9 g und sie entspricht 16 Mol pro 100 Amingruppierungen des Polyaminopolyamids.

B e i s p i e l 5

Polykondensation einer Mischung von 2 Mol Methylacrylat und 1 Mol Äthylendiamin mit Diäthylentriamin.

Die Konstitution des in diesem Beispiel hergestellten Polymeren kann durch die nachfolgende Einheit dargestellt werden:



Zu 240 g (4 Mol) Äthylendiamin gibt man im Verlauf von 2 Std. bei einer Temperatur zwischen 10°C und 20°C unter Rühren und unter einer Stickstoffatmosphäre 689 g (8 Mol) Methylacrylat. Nach 1-stündigem Rühren bei Umgebungstemperatur gibt man 413 g (4 Mol) Diäthylentriamin zu. Anschließend destilliert man das gebildete Methanol durch Erhitzen auf 120 bis 140°C während 2 Std. bei Normaldruck und während 2 Std. bei einem verminderten Druck von 15 mm Hg ab.

Man erhält so ein transparentes Harz mit gelb-oranger Farbe, das in 10 %iger Lösung, bezogen auf den Trockenextrakt, eine Viskosität kleiner als 2 Centipoise aufweist.

Beispiel 5a

Vernetzung des gemäß Beispiel 5 erhaltenen Polymeren mit Epichlorhydrin.

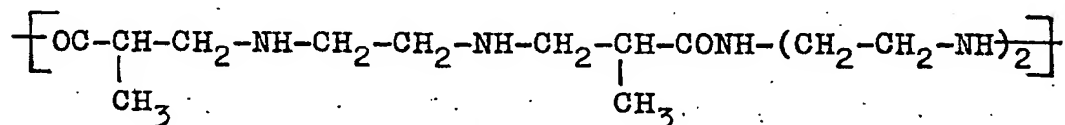
Zu 200 g des Polymeren, das gemäß der Arbeitsweise von Beispiel 5 erhalten wurde und das in 800 g Wasser gelöst ist, gibt man unter Rühren bei Umgebungstemperatur 45 g Epichlorhydrin. Man erhitzt schrittweise auf 90°C und gibt dann in kleinen Anteilen in Intervallen von 5 oder 10 Min. 11 g Epichlorhydrin zu, bis der Beginn einer Gelbildung auftritt. Anschließend verdünnt man schnell durch Zugabe von 1504 g kaltem Wasser die Konzentration auf 10 %, bezogen auf den Trockenextrakt.

Man erhält auf diese Weise eine klare Lösung, die eine nach 24 Std. bei 25°C und bei einem Geschwindigkeitsgradienten von 26,3 sec⁻¹ gemessene Viskosität von 25 Centipoise aufweist.

Beispiel 6

Polykondensation einer Mischung von 2 Mol Methylmethacrylat und 1 Mol Äthylendiamin mit Diäthylentriamin.

Die Konstitution des nach diesem Beispiel hergestellten Polymeren kann durch die nachfolgende Einheit dargestellt werden:



Zu 180 g (3 Mol) Äthylendiamin gibt man bei Umgebungstemperatur 600 g (6 Mol) Methylmethacrylat zu. Man läßt die Mischung

3 Tage stehen und erhitzt dann während 3 Std. auf 80°C. Anschließend gibt man 309 g (3 Mol) Diäthylentriamin zu und erhitzt auf 120 bis 125°C während 4 Std. bei Normaldruck und während 90 Min. bei vermindertem Druck von 15 mm Hg. Das so erhaltene Polykodensat liegt in Form eines Harzes mit grün-bronzener Farbe vor.

B e i s p i e l 6a

Vernetzung des gemäß Beispiel 6 erhaltenen Polymeren mit Methylen-bis-acrylamid.

Zu 84,6 g des gemäß der in Beispiel 6 beschriebenen Arbeitsweise hergestellten Polymeren, das in 338,4 g Wasser gelöst ist, gibt man bei Umgebungstemperatur unter Rühren 27,3 g Methylen-bis-acrylamid. Die Mischung wird anschließend während 15 Min. auf 85 bis 90°C erhitzt. Man erhält ein Gel, das sofort durch Zugabe von 669 g Wasser auf eine Konzentration von 10 % Trockenextrakt verdünnt wird. Man erhält eine klare Lösung, die bei 25°C und bei einem Geschwindigkeitsgradienten von 26,3 sec⁻¹ eine Viskosität von 53 Centipoise aufweist.

Die Menge an zugegebenem Vernetzungsmittel entspricht 21,4 Mol pro 100 Amingruppierungen des Polyaminopolyamids.

B e i s p i e l 7

Alkylierung des gemäß Beispiel 1a erhaltenen Polymeren mit Propansulton:

Zu 3000 g einer 10 %igen wäßrigen Lösung von vernetztem Polyaminopolyamid, das gemäß Beispiel 1a hergestellt wurde und das einen Basizitätsindex von 0,45 meq/g (1 g Polymeres ent-

hält $0,45 \cdot 10^{-3}$ Amingruppierungen) aufweist, gibt man unter Rühren und unter einer Stickstoffatmosphäre 113,5 g (0,93 Mol) Propansulton. Anschließend erhitzt man die Reaktionsmasse während 4 Std. auf 60°C . Man verdünnt mit 1020 g Wasser, um die Konzentration auf 10 %, bezogen auf den Trockenextrakt, zu bringen. Die so erhaltene Lösung besitzt eine gelbe Farbe und weist bei 25°C eine Viskosität von 12,6 Centipoise auf.

B e i s p i e l 8

Alkylierung des gemäß Beispiel 1a erhaltenen vernetzten Polymeren mit Natriumchloracetat:

Zu 2000 g der gemäß Beispiel 1a erhaltenen Lösung gibt man unter Rühren bei Umgebungstemperatur 70 g (0,6 Mol) Natriumchloracetat und man erhitzt anschließend die Reaktionsmasse 10 Std. lang auf 90°C . Anschließend gibt man 270 g Wasser zu, um die Konzentration auf 10 % Trockenextrakt zu bringen. Man erhält so eine klare Lösung, die eine blaßgelbe Farbe aufweist und deren Viskosität bei 25°C 21 Centipoise beträgt.

B e i s p i e l 9

Alkylierung des gemäß Beispiel 1a erhaltenen vernetzten Polymeren mit Glycidol:

Zu 1000 g einer 10 %igen Lösung des gemäß Beispiel 1a hergestellten kationischen Polymeren gibt man im Verlauf von 2 Std. unter Rühren bei Umgebungstemperatur 27 g (0,36 Mol) Glycidol. Man rührt noch 5 Std. und verdünnt anschließend mit 265 g Wasser, um die Konzentration auf 10 % Trockenextrakt zu bringen. Man erhält so eine klare, leicht gefärbte Lösung, deren bei 25°C gemessene Viskosität 13,8 Centipoise beträgt.

B e i s p i e l 10

Alkylierung des gemäß Beispiel 1a erhaltenen vernetzten Polymeren mit Acrylamid:

Zu 1000 g einer 10 %igen wäßrigen Lösung des gemäß Beispiel 1a hergestellten Polyaminopolyamids gibt man bei Umgebungstemperatur in Gegenwart einer Spur von Natriumnitrit 20 g (0,28 Mol) Acrylamid. Anschließend erhitzt man das Reaktionsmedium 10 Std. auf 60°C. Durch Zugabe von 180 g Wasser erhält man eine klare Lösung des Polymeren mit einem Gehalt von 10 % aktivem Material und einer Viskosität gleich 11,2 Centipoise bei 25°C.

ANWENDUNGSBEISPIELEB e i s p i e l A1

Anionisches Shampoo

| | | |
|------------------------------------------------|-----|---|
| Laurylsulfat von Triäthanolamin | 15 | g |
| Koprafettsäuren-diäthanolamide | 3 | g |
| Polymeres, hergestellt gemäß Beispiel 1a | 1,5 | g |
| Wasser, soviel wie erforderlich auf | 100 | g |

pH = 7

Man gibt ungefähr 10 cm³ dieser Lösung auf zuvor befeuchtetes Haar. Man massiert leicht. Man spült mit Wasser und führt eine zweite Anwendung durch. Dann massiert man kräftig, um einen reichhaltigen Schaum zu erhalten, läßt 1 Min. verstreichen, um das Festsetzen des Polymeren auf den Haaren sicherzustellen und spült dann.

Man stellt eine große Leichtigkeit beim Schlichten von benetzten Haaren fest (der Kamm gleitet leicht durch die Haare), das Haar ist sehr weich, seidig, geschmeidig, die Wasserwellung erfolgt mit großer Leichtigkeit. Nach Trocknung und während des Frisierens der trockenen Haare stellt man ebenfalls eine leichte Schlichtbarkeit fest. Die Haare sind sprungkraftig und geordnet.

B e i s p i e l A2

Anionisches Shampoo

| | | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|---|
| Dinatriumsulfosuccinat-Halbester von modifiziertem Alkanolamid (unter der Handelsbezeichnung "Monomate DHL 50" vertrieben) | 15 | g |
| Mit 2,2 Mol Äthylenoxyd kondensiertes Natriumsulfat von Lauryläther | 15 | g |
| Polymeres, hergestellt gemäß Beispiel 1a | 1 | g |
| Wasser, soviel wie erforderlich auf | 100 | g |

pH = 7,8

509823/0994

21

B e i s p i e l A3

32.

Anionisches Shampoo

Mit 2,2 Mol Äthylenoxyd kondensiertes Natrium-
sulfat von Lauryläther 12 g
Koprafettsäuren-diäthanolamide 4 g
Polymeres gemäß Beispiel 5a 1,5 g
Quaternäres Copolymeres aus Polyvinylpyrrolidon mit
einem Molekulargewicht in der Größenordnung von
1 000 000, von General Aniline and Film Corp. unter
der Handelsbezeichnung "GAFQUAT 755" vertrieben 0,3 g
Wasser, soviel wie erforderlich auf 100 g
pH = 7,5

B e i s p i e l A4

Anionisches Shampoo

Mit 2,5 Mol Äthylenoxyd kondensiertes Natrium-
sulfat von Myristyläther 5 g
Mit 2,2 Mol Äthylenoxyd kondensiertes Natrium-
sulfat von Lauryläther 1 g
Polymeres gemäß Beispiel 4a 1 g
Wasser, soviel wie erforderlich auf 100 g
pH = 8

B e i s p i e l A5

Anionisches Shampoo

Laurylsulfat von Triäthanolamin 10 g
Koprafettsäuren-monoäthanolamide 1,5 g
Hydrolysat von Proteinen, die sich von 80 % aktiven
Materialien von Collagen ableiten, von STEPAN Chemicals
unter der Handelsbezeichnung "HYDROPO 220" vertrieben 5 g
Polymeres gemäß Beispiel 2a 2 g
Wasser, soviel wie erforderlich auf 100 g
pH = 4

Die Wirkung der Shampoos A2 bis A4 entspricht der des Shampoos A1. Das Shampoo A5 verbessert darüberhinaus den Zustand von beschädigten Haaren, indem es den Fasern mehr Widerstandskraft und den Haaren eine bessere Haltbarkeit verleiht.

Beispiel A6

Nicht-ionisches Shampoo

| | | |
|-------------------------------------------------|-----|---|
| $R-CHOH-CH_2-O-[CH_2-CHOH-CH_2-O]_{3,5}H$ | 14 | g |
| R = Mischung von Nonyl- bis Dodecylresten | | |
| Polymeres gemäß Beispiel 1a | 2,5 | g |
| Milchsäure, soviel wie erforderlich für pH 5 | | |
| Wasser, soviel wie erforderlich auf | 100 | g |

Beispiel A7

Nicht-ionisches Shampoo

| | | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|---|
| $R-CHOH-CH_2-O-[CH_2-CHOH-CH_2-O]_{3,5}H$ | 12 | g |
| R = Nonyl bis Dodecyl | | |
| Dimethylhydroxyäthyl-cetylammonium-chlorid | 1,5 | g |
| Polymeres, hergestellt gemäß Beispiel 1a | 1,5 | g |
| Quaternäre Copolymere aus Polyvinylpyrrolidon mit einem Molekulargewicht in der Größenordnung von 1 000 000, durch General Aniline and Film Corp. unter der Handelsbezeichnung "GAFQUAT 755" vertrieben | | |
| Milchsäure, soviel wie erforderlich für pH 3 | | |
| Wasser, soviel wie erforderlich auf | 100 | g |

34.

Beispiel A8

Nicht-ionisches Shampoo

| | |
|-------------------------------------------------------------------------|-------|
| $R-CHOH-CH_2-O-[CH_2-CHOH-CH_2-O]_{3,5}H$ | 5 g |
| R = Mischung von Nonyl- bis Dodecylresten | |
| Dimethylhydroxyäthyl-cetylammonium-chlorid | 1 g |
| $C_{12}H_{25}O-[CH_2-\underset{\substack{ \\ CH_2OH}}{CH}-O]_4H$ | 5 g |
| Polymeres gemäß Beispiel 5a | 3 g |
| Milchsäure, soviel wie erforderlich für pH 5 | |
| Wasser, soviel wie erforderlich auf | 100 g |

Beispiel A9

Nicht-ionisches Shampoo

| | |
|------------------------------------------------------------------|-------|
| Mit 12 Mol Äthylenoxyd oxyäthylenierter Lauryl- alkohol | 7 g |
| Lauryldiäthanolamid | 3 g |
| Polymeres gemäß Beispiel 1a | 0,5 g |
| Polymeres gemäß Beispiel 2a | 0,8 g |
| Milchsäure, soviel wie erforderlich für pH 4,5 | |
| Wasser, soviel wie erforderlich auf | 100 g |

Beispiel A10

Nicht-ionisches Shampoo

| | |
|-------------------------------------------------------------------------|-------|
| Mit 12 Mol Äthylenoxyd oxyäthylenierter Laurylalkohol | 6 g |
| $C_{12}H_{25}O-[CH_2-\underset{\substack{ \\ CH_2OH}}{CH}-O]_4H$ | 4 g |
| Lauryldiäthanolamid | 1,5 g |
| Polymeres gemäß Beispiel 4a | 2 g |
| Milchsäure, soviel wie erforderlich für pH 3 | |
| Wasser, soviel wie erforderlich auf | 100 g |

Die nicht-ionischen Shampoos gemäß den Beispielen A6 bis A10 werden wie die anionischen Shampoos gemäß den Beispielen A1 bis A5 angewendet. Man stellt eine sehr große Einfachheit der Schlichtung von befeuchteten Haaren und von trockenen Haaren fest. Die Schlichtung ist ausgezeichnet und die Haare bewahren ihre Biegsamkeit und eine sehr große Lockerheit. Das Haar weist Volumen auf und die Wasserwellung erfolgt leicht.

B e i s p i e l A11

Wasserwellverstärkungsmittel.

Man stellt die nachfolgende Lotion her:

| | |
|----------------------------------------------------------------------|--------|
| Copolymeres aus Vinylacetat/Crotonsäure 90/10 | |
| M.G. (Molekulargewicht) 10 000 | 2,5 g |
| Polymeres gemäß Beispiel 1a | 0,3 g |
| 2-Amino-2-methylpropan-1,3-diol, soviel wie erforderlich für pH 7 | |
| Äthanol, soviel wie erforderlich für 50° | |
| Farbstoff | 0,01 g |
| Parfüm | 0,2 g |
| Wasser, soviel wie erforderlich auf | 100 ml |

Wasserwellverstärkungsmittel für fette Haare.

Man stellt die nachfolgende Lotion her:

| | | |
|-----------------------------------------------------|------|----|
| Polymeres gemäß Beispiel 1a | 0,3 | g |
| Copolymeres Vinylacetat/Crotonsäure 90/10 | | |
| M.G. = 50 000 | 2,5 | g |
| Copolymeres aus Polyvinylpyrrolidon/Vinylacetat | | |
| 60/40 mit einer Viskosität von 3,3 Centipoise | | |
| (gemessen bei 250C in 5 %iger Lösung in Äthanol) .. | 0,5 | g |
| 2-Amino-2-methylpropan-1,3-diol, | | |
| soviel wie erforderlich für pH 7 | | |
| Äthanol, | | |
| soviel wie erforderlich auf 50° | | |
| Farbstoff | 0,01 | g |
| Parfüm | 0,2 | g |
| S-Carboxymethylcystein (Antiseborrhetikum) | 0,7 | g |
| Wasser, soviel wie erforderlich auf | 100 | ml |

Die Lotionen gemäß den Beispielen A11 und A12 werden auf benetzte und abgetrocknete Haare nach dem Shampooieren und vor dem Einrollen für die Wasserwellung angewendet.

Man stellt bei benetzten Haaren eine leichte Schlichtbarkeit fest. Nach Einrollen und Wasserwellung stellt man fest, daß die Haare sprungkräftiger, weicher und etwas leuchtender sind. Der Halt der Wasserwellung ist beträchtlich verlängert.

Beispiel A13

37.

2456638

Lotion zum "Bürsten" (Formwellung).

Man stellt die nachfolgende Lotion her:

| | |
|---------------------------------------------|--------|
| Polymeres gemäß Beispiel 1a | 0,5 g |
| Äthanol, soviel wie erforderlich für 50° | |
| Farbstoff | 0,01 g |
| Parfüm | 0,2 g |
| Wasser, soviel wie erforderlich auf | 100 ml |

Man wendet diese Lotion bei benetzten und abgetrockneten Haaren nach dem Shampooieren an. Man legt die Haare mit einer Bürste in Form, während man die Haare mit einem Handtrockner trocknet.

Man stellt ein sehr gutes Gleiten der Bürste und einen verlängerten Halt der Frisur fest. Man stellt ebenfalls fest, daß die Haare leuchtender und weicher sind.

Beispiel A14

Rinse (Spüllotion) für feine und weiche Haare.

Man stellt die nachfolgende Lotion her:

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Zu 33 % oxyäthylenierter Cetyl/Stearylalkohol 30/70 %, durch die Fa. SINNOVA unter der Handelsbezeichnung "Cire de Sipol AO" vertrieben | 1,5 g |
| Dimethyldistearylammonium-chlorid, durch die Fa. ARMOUR unter der Handelsbezeichnung "ARQUAD 2HT 75" vertrieben | 1,5 g |
| $R-CHOH-CH_2-O-[CH_2-CHOH-CH_2-O]_{3,5}H$ | 1 g |
| R = Mischung von Nonyl bis Dodecyl | |
| Polymeres gemäß Beispiel 2a | 2 g |
| Quaternäre Copolymere aus Polyvinylpyrrolidon mit einem Molekulargewicht in der Größenordnung von 1 000 000, | |

durch die Fa. GENERAL ANILINE AND FILM CORP. unter
 der Handelsbezeichnung "GAFQUAT 755" vertrieben ... 0,5 g
 Hydroxyäthylcellulose 0,9 g
 Maleinsäure,
 soviel wie erforderlich für pH 8
 Wasser, soviel wie erforderlich auf 100 g

Man bringt diese Lotion auf benetzte und abgetrocknete Haare
 nach dem Shampooieren auf, läßt sie 5 Min. verweilen und
 spült dann.

Man stellt eine sehr gute Schlichtbarkeit der befeuchteten
 Haare fest. Nach Wasserwellung und Trocknung sind die Haare
 sprunghaftig, leicht zu frisieren und leuchtend.

B e i s p i e l A15

Frisierlotion.

Man stellt die nachfolgende Lotion her:

| | |
|-------------------------------------------|--------|
| Polymeres gemäß Beispiel 5a | 0,5 g |
| Silikonöl | 0,1 g |
| Hydroxyäthylcellulose | 0,2 g |
| Äthanol | 50 ml |
| Parfüm | 0,2 g |
| Wasser, soviel wie erforderlich auf | 100 ml |

Diese Lotion für Herren wird auf befeuchtete Haare aufge-
 bracht. Die Haare werden anschließend trocken frisiert. Man
 stellt fest, daß die Haare sprunghaftig, etwas hart sind
 und perfekt halten.

Beispiel A16

39.

2456638

Frisiergel.

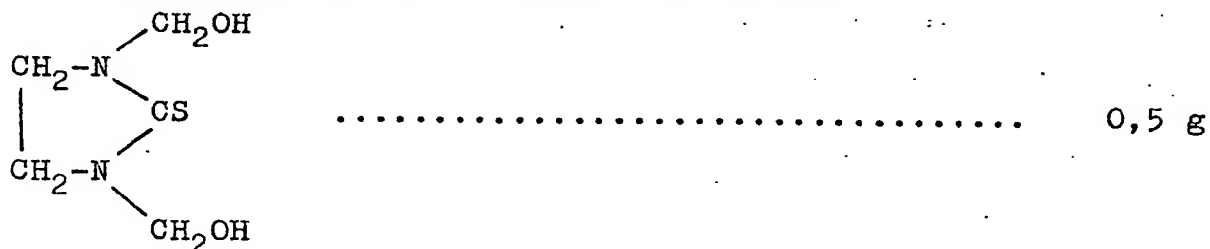
| | | |
|-------------------------------------------|------|----|
| Polymeres gemäß Beispiel 1a | 1 | g |
| Hydroxyäthylcellulose | 2 | g |
| Silikonöl | 0,5 | g |
| Äthanol | 40 | ml |
| Parfüm | 0,02 | g |
| Wasser, soviel wie erforderlich auf | 100 | g |

Eine kleine Menge dieses Gels, das auf trockene Haare aufgebracht wird, sichert einen guten Halt der Frisur, während es dem Haar Brillanz verleiht.

Beispiel A17

Strukturierende Lotion ohne Spülen.

Dimethyloläthylen-thioharnstoff der Formel:



| | | |
|----------------------------------------------------|-----|----|
| Polymeres gemäß Beispiel 1a | 0,5 | g |
| Phosphorsäure, soviel wie erforderlich für pH 3 | | |
| Wasser, soviel wie erforderlich auf | 100 | ml |

Man bringt diese Lotion auf gewaschene und abgetrocknete Haare nach dem Shampooieren und vor der Wasserwellung auf. Man stellt fest, daß sich die Haare im benetzten Zustand leicht schlichten lassen und daß sie einenseidigen Griff aufweisen.

Nach Wasserwellung und Trocknung sind die Haare leuchtend und sprunghaft, sie besitzen Körper und Volumen und ihr Griff ist weich.

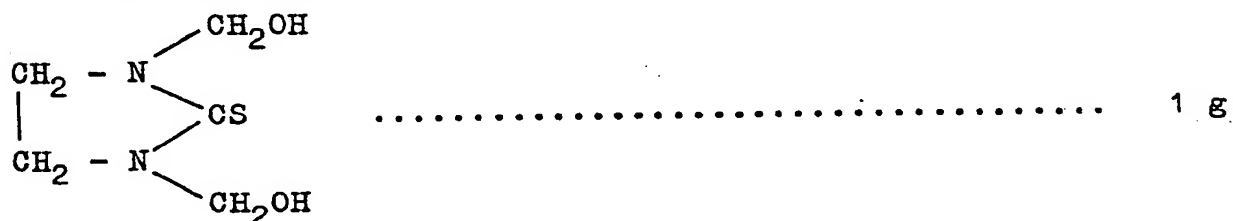
Beispiel A18

Man erhält ein ähnliches Ergebnis, indem man das gemäß Beispiel 1a hergestellte Polymere durch das gemäß Beispiel 2a hergestellte Polymere ersetzt.

Beispiel A19

Strukturierende Lotion, mit Spülen aufgebracht.

Dimethyloxyäthylen-thioharnstoff der Formel:



Polymeres gemäß Beispiel 1a 1 g

Phosphorsäure,
soviel wie erforderlich für pH 3

Wasser, soviel wie erforderlich auf 100 ml

Man wendet diese Lotion bei benetzten und sauberen Haaren an.
Man wartet 10 Min. und spült dann.

Die Haare besitzen einen weichen Griff und lassen sich leicht
schlichten.

Nach Wasserwellung und Trocknung gleitet ein Kamm leicht durch
die Haare, die leuchtend und sprunghaft sind und Volumen auf-
weisen.

Ersetzt man in der obigen Lotion das Polymere gemäß Beispiel 1a durch das Polymere gemäß Beispiel 2a, erhält man ein ebenso gutes Ergebnis.

B e i s p i e l e A21 - A22

Wasserwell-Lotion für empfindlich gewordene Haare.

A21: Man stellt eine wäßrige Lösung von 1 % aktivem Material mit der gemäß Beispiel 1d hergestellten Verbindung und 1% NaCl her, welche mit Zitronensäure auf pH 7 eingestellt wird.

Man läßt auf entfärbte Haare einwirken. Man nimmt die Wasserwellung vor und trocknet.

Die Haare sind fest und sprunghaft. Der Griff ist seidig und das Schlichten ist einfach.

A22: Man stellt eine wäßrige Lösung von 1 % aktivem Material mit der gemäß Beispiel 1c hergestellten Verbindung und 1,5 % NH_4Cl her, welche mit Milchsäure auf pH 5 eingestellt wurde.

Man läßt auf entfärbte Haare einwirken. Man führt die Wasserwellung durch und trocknet. Die Haare sind weich. Sie sind elastisch und leuchtend. Der Griff ist seidig und die Schlichtung ist einfach.

B e i s p i e l A23

Mit Spülen angewendete Behandlungslotion.

Man bringt auf benetzte und saubere Haare 25 ml der nachfolgenden Lösung auf:

Polymeres gemäß Beispiel 1b 1,5 g
Zitronensäure,
soviel wie erforderlich für pH 5
Wasser, soviel wie erforderlich auf 100 g

Man wartet 5 Min. und spült. Die Haare weisen einen weichen Griff auf und lassen sich leicht schlichten. Man führt die Wasserwellung durch und trocknet. Die trockenen Haare lassen sich leicht schlichten. Sie sind leuchtend und sprunghaftig.

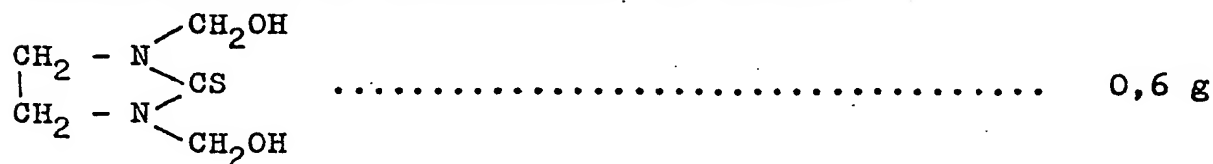
B e i s p i e l A24

Man erhält dasselbe Ergebnis, indem man 1,5 g des Polymeren gemäß Beispiel 1b durch 1 g Polymeres gemäß Beispiel 3a ersetzt.

B e i s p i e l A25

Strukturierende Lotion, die ohne Spülen aufgebracht wird.

Dimethyloläthylen-thioharnstoff der Formel:



Polymeres gemäß Beispiel 3b 0,5 g
Phosphorsäure,
soviel wie erforderlich für pH 3
Wasser, soviel wie erforderlich auf 100 g

Man bringt diese Mischung auf gewaschene und abgetrocknete Haare vor Ausführung der Wasserwellung auf. Die Haare lassen sich leicht schlichten, der Griff ist seidig. Man führt die Wasserwellung durch und trocknet. Die Haare sind leuchtend, sprunghaft, elastisch und besitzen Volumen. Der Griff ist seidig, das Schlichten ist einfach.

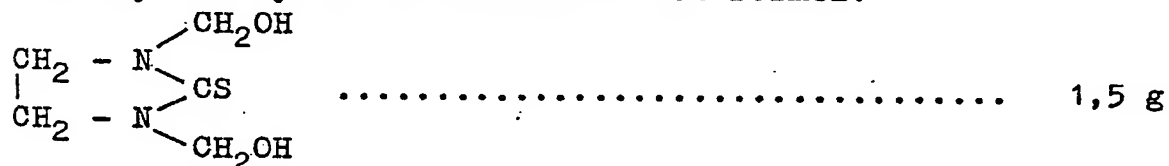
Beispiel A26

Man erhält dasselbe Ergebnis, wenn man das Polymere gemäß Beispiel 3b durch das Polymere gemäß Beispiel 4b ersetzt.

Beispiel A27

Strukturierende Lotion, die mit Spülen aufgebracht wird.

Dimethyloläthylen-thioharnstoff der Formel:



Polymeres gemäß Beispiel 6a 1 g

Chlorwasserstoffsäure,
soviel wie erforderlich für pH 3

Wasser, soviel wie erforderlich auf 100 g

Man bringt die Mischung auf gewaschene und abgetrocknete Haare auf. Man wartet 10 Min. und spült. Die Schichtung ist einfach und die Haare besitzen einen weichen und biegsamen Griff. Man führt die Wasserwellung durch und trocknet unter einer Haube.

Die trockenen Haare lassen sich leicht schlichten. Sie sind leuchtend, sprunghaft und besitzen Volumen.

Beispiel A28

. 44 .

Anionisches Shampoo.

| | | |
|---------------------------------------------------|-----|---|
| Monoäthanolaminlaurylsulfat | 10 | g |
| Koprafettsäuren-monoäthanolamide | 1,5 | g |
| Polymeres gemäß Beispiel 1c | 1 | g |
| Milchsäure, soviel wie erforderlich für pH 7,2 | | |
| Wasser, soviel wie erforderlich auf | 100 | g |

Beispiel A29

Anionisches Shampoo.

| | | |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----|---|
| Mit 2,2 Mol Äthylenoxyd oxyäthyleniertes Natrium- sulfat von Lauryläther | 6 | g |
| Triäthanolaminlaurylsulfat | 6 | g |
| Koprafettsäuren-diäthanolamide | 3 | g |
| Polymeres gemäß Beispiel 3a | 1,5 | g |
| Milchsäure, soviel wie erforderlich für pH 7,6 | | |
| Wasser, soviel wie erforderlich auf | 100 | g |

Beispiel A30

Anionisches Shampoo.

Dieses Shampoo besitzt dieselbe Zusammensetzung wie das Shampoo gemäß Beispiel A29, mit der Ausnahme, daß das Polymere gemäß Beispiel 3a durch das Polymere gemäß Beispiel 3b ersetzt ist.

Beispiel A31

. 45 .

Anionisches Shampoo.

| | | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|---|
| Mit 2,5 Mol Äthylenoxyd oxyäthyleniertes Natrium-sulfat von Myristyläther | 6 | g |
| Mit 2 Mol Äthylenoxyd oxyäthyleniertes Monoäthanol-aminsulfat von Lauryläther | 9 | g |
| Koprafettsäuren-diäthanolamide | 3,5 | g |
| Hydrolysat aus von 80 % aktiven Materialien des Collagens abgeleiteten Proteinen und von STEPAN CHEMICALS unter der Handelsbezeichnung "Hydroppo 220" vertrieben | 3 | g |
| Polymeres gemäß Beispiel 4b | 1 | g |
| Milchsäure, soviel wie erforderlich für pH 7,5 | | |
| Wasser, soviel wie erforderlich auf | 100 | g |

Beispiel A32

Anionisches Shampoo.

Es handelt sich hierbei um dieselbe Zusammensetzung wie das Shampoo gemäß Beispiel A31, mit der Ausnahme, daß das Polymere gemäß Beispiel 4b durch das Polymere gemäß Beispiel 6a ersetzt ist.

Die Wirkung der Shampoos gemäß den Beispielen A28 bis A30 ist dieselbe wie die des Shampoos gemäß Beispiel A1. Die Shampoos gemäß den Beispielen A31 und A32 verbessern darüberhinaus den Zustand von beschädigten Haaren und geben den Fasern eine größere Resistenz und den Haaren eine bessere Haltbarkeit.

Beispiel A33

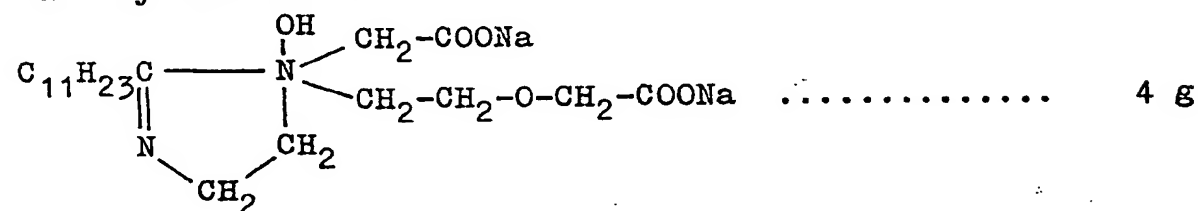
. 46.

Nicht-ionisches Shampoo.

$C_{12}H_{25}O- [C_2H_3O (CH_2OH)]_n H$ 6 g
 n bedeutet einen statistischen Mittelwert von ungefähr 4

Mit 12 Mol Äthylenoxyd oxyäthylenierter Laurylalkohol 6 g

Carboxylderivat des Imidazols der Formel:



Polymeres gemäß Beispiel 3b 1 g

Milchsäure,
 soviel wie erforderlich für pH 5

Wasser, soviel wie erforderlich auf 100 g

Beispiel A34

Hierbei handelt es sich um dieselbe Zusammensetzung wie das Shampoo gemäß Beispiel A33, mit der Ausnahme, daß das Polymere 3b durch das Polymere 1c ersetzt ist.

Beispiel A35

Hierbei handelt es sich um dieselbe Zusammensetzung wie das Shampoo A33, mit der Ausnahme, daß das Polymere 3b durch das Polymere 3a ersetzt ist.

B e i s p i e l A36

.47.

2456638

Nicht-ionisches Shampoo.

| | | |
|-------------------------------------------------------|-----|---|
| Mit 12 Mol Äthylenoxyd oxyäthylenierter Laurylalkohol | 10 | g |
| Koprafettsäuren-monoäthanolamide | 1,5 | g |
| Lauryldimethylaminoxyd | 3 | g |
| Polymeres gemäß Beispiel 6a | 0,5 | g |
| Milchsäure, soviel wie erforderlich für pH 3,3 | | |
| Wasser, soviel wie erforderlich auf | 100 | g |

B e i s p i e l A37

Hierbei handelt es sich um dieselbe Zusammensetzung wie das Shampoo gemäß Beispiel A36, mit der Ausnahme, daß das Polymere gemäß Beispiel 6a durch das Polymere gemäß Beispiel 4b ersetzt ist.

B e i s p i e l A38

| | | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|---|
| $C_{12}H_{25}O- [C_2H_3O (CH_2OH)]_nH$ | 5 | g |
| n bedeutet einen statistischen Mittelwert von ungefähr 4 | | |
| $R-CHOH-CH_2-O- [CH_2-CHOH-CH_2-O]_nH$ | 10 | g |
| R = Mischung von Alkylresten mit C_9-C_{12} , n bedeutet einen statistischen Mittelwert von ungefähr 3,5 | | |
| Polymeres gemäß Beispiel 3b | 1,5 | g |
| Milchsäure, soviel wie erforderlich für pH 5 | | |
| Wasser, soviel wie erforderlich auf | 100 | g |

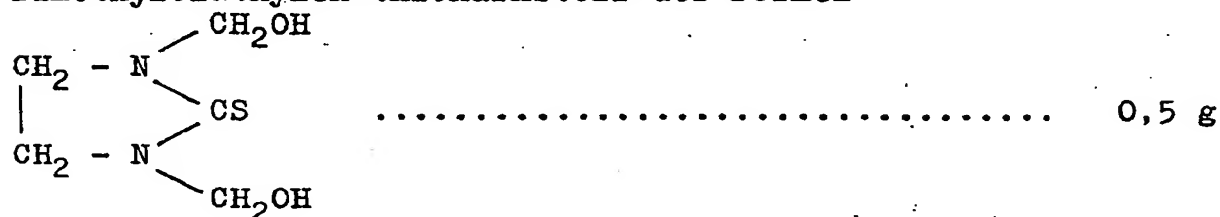
Hierbei handelt es sich um dieselbe Zusammensetzung wie das Shampoo gemäß Beispiel A38, mit der Ausnahme, daß das Polymere gemäß Beispiel 3b durch das Polymere gemäß Beispiel 4b ersetzt ist.

Die Wirkung der Shampoos gemäß den Beispielen A33 bis A39 entspricht der der Shampoos gemäß den Beispielen A6 bis A10.

Beispiel A40

Strukturierende Lotion ohne Spülen.

Dimethyloläthylen-thioharnstoff der Formel



Polymeres, hergestellt gemäß Beispiel 7 0,6 g

Phosphorsäure,
soviel wie erforderlich für pH 3

Wasser, soviel wie erforderlich auf 100 cm³

Man gibt diese Lotion auf gewaschene und abgetrocknete Haare nach dem Shampoonieren und vor der Wasserwellung auf. Man stellt fest, daß die Haare sich in feuchtem Zustand leicht schlichten lassen und daß sie einen seidigen Griff aufweisen.

Nach Wasserwellung und Trocknung sind die Haare leuchtend und sprunghaft, sie besitzen Körper und Volumen und ihr Griff ist weich.

B e i s p i e l A41

49.

Mit Spülung anzuwendende Lotion, die das Volumen von empfindlich gewordenen Haaren vergrößert.

| | |
|----------------------------------------------------|---------------------|
| Kalziumacetat | 2 g |
| Polymeres, hergestellt gemäß Beispiel 9 | 2 g |
| Phosphorsäure, soviel wie erforderlich für pH 8 | |
| Wasser, soviel wie erforderlich auf | 100 cm ³ |

Man gibt diese Lotion auf benetzte und saubere Haare auf.

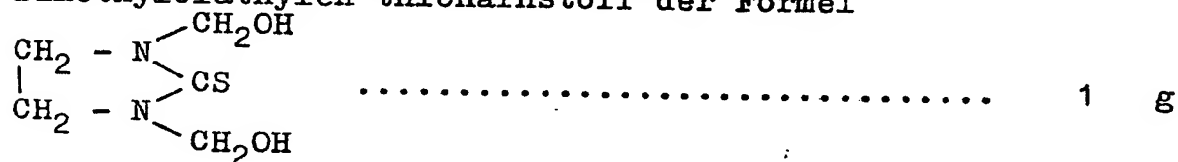
Die Haare weisen einen weichen Griff auf und lassen sich leicht schlichten.

Nach Wasserwellung und Trocknung gleitet der Kamm leicht durch die Haare, die leuchtend und sprunghaftig sind und Volumen aufweisen.

B e i s p i e l A42

Strukturierende Lotion, die mit Spülen aufgebracht wird.

Dimethyloläthylen-thioharnstoff der Formel



| | |
|----------------------------------------------------|---------------------|
| Polymeres, hergestellt gemäß Beispiel 7 | 0,5 g |
| Polymeres, hergestellt gemäß Beispiel 8 | 0,4 g |
| Phosphorsäure, soviel wie erforderlich für pH 3 | |
| Wasser, soviel wie erforderlich auf | 100 cm ³ |

Man bringt diese Lotion auf benetzte und saubere Haare auf.
Man wartet 10 Min. und spült dann.

- 49 -
509823/0994

Die Haare weisen einen weichen Griff auf und lassen sich leicht schlichten.

Nach Wasserwellung und Trocknung gleitet der Kamm leicht durch die Haare, die leuchtend und sprunghaftig sind und Volumen aufweisen.

B e i s p i e l A43

Nicht-ionisches Shampoo.

$R-CHOH-CH_2-O- [CH_2-CHOH-CH_2-O]_{3,5}H$ 15 g
R = Alkyl mit C_9-C_{12}

Polymeres, hergestellt gemäß Beispiel 1a 1,5 g

NaCl 1 g

Milchsäure,
soviel wie erforderlich für pH 3

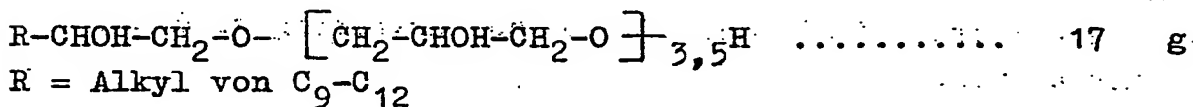
Wasser, soviel wie erforderlich auf 100 ml

Nach Aufbringung auf empfindlichgewordene Haare schafft dieses Shampoo von klarem Aussehen einen reichen und sehr weichen Schaum.

Es verbessert die Schlichtung von feuchten Haaren sehr beträchtlich. Nach Trocknung sind die Haare sprunghaftig, leicht und leuchtend.

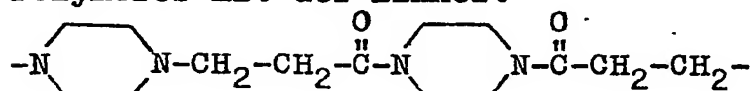
Beispiel A44

Nicht-ionisches Shampoo für empfindlich gewordene Haare.

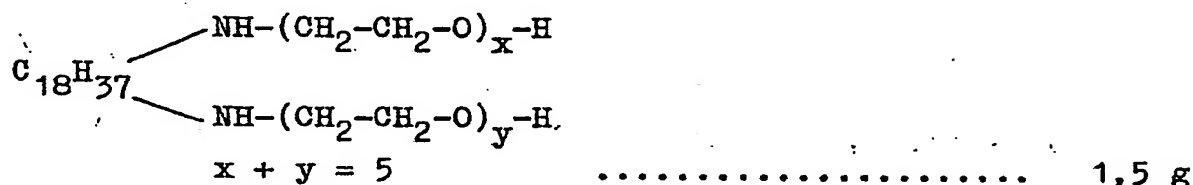


Polymeres, hergestellt gemäß Beispiel 1a 0,8 g

Polymeres mit der Einheit



hergestellt durch Kondensation von Piperazin und
Piperazin-bis-acrylamid
(die Herstellung ist in der DOS 2 258 222 der An-
melderin beschrieben)..... 3 g



NH₄Cl 1,2 g

Milchsäure,
soviel wie erforderlich für pH 3,5

Wasser, soviel wie erforderlich auf 100 ml

Nach Anwendung auf empfindlich gewordene Haare führt dieses
Shampoo von klarem Aussehen zu einem reichen und weichen
Schaum, der beim Spülen leicht entfernt wird.

Die Haare lassen sich ohne Schwierigkeit schlichten und be-
sitzen nach dem Trocknen Fülligkeit und Sprungkraft, während
sie gleichzeitig weich und beim Frisieren gefügig sind.

B e i s p i e l A45

. 52 .

Nicht-ionisches Shampoo für empfindlich gewordene Haare.

| | | |
|-------------------------------------------------|-----|----|
| $C_{12}H_{25}O-$ $[C_2H_3O(CH_2OH)]_4H$ | 17 | g |
| Polymeres, hergestellt gemäß Beispiel 4a | 1,8 | g |
| Lauryldiäthanolamid | 3 | g |
| NaCl | 0,8 | g |
| Milchsäure, soviel wie erforderlich für pH 5 | | |
| Wasser, soviel wie erforderlich auf | 100 | ml |

Beim Aufbringen auf empfindlich gewordene Haare schafft dieses Shampoo von klarem Aussehen einen reichen und willkommenen Schaum und erlaubt, das Schlichten der benetzten Haare zu verbessern.

Nach Trocknung sind die Haare weich, leuchtend und sehr sprunghaft, während sie gleichzeitig gefügig bleiben.

B e i s p i e l A46

Verstärkungsmittel für Wasserwellung bei fetten Haaren.

| | | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|----|
| Copolymeres aus Vinylacetat/Crotonsäure 90/10 MG 25 000 | 2,5 | g |
| Copolymeres aus Polyvinylpyrrolidon/Vinylacetat 60/40 (Viskosität 3,3 Centipoise, bei 5 % in Äthanol bei 25°C) | 0,5 | g |
| Polymeres, hergestellt gemäß Beispiel 7 | 0,3 | g |
| S-Carboxymethylcystein (antiseborrhetisches Mittel) .. | 0,7 | g |
| Triäthanolamin, soviel wie erforderlich für pH 8,6 | | |
| Äthylalkohol | 10 | ml |
| Wasser, soviel wie erforderlich auf | 100 | ml |

Man bringt diese Lotion auf benetzte und abgetrocknete Haare nach dem Shampoonieren und vor dem Einrollen für die Wasserwellung auf.

Man stellt bei benetzten Haaren eine leichte Schlichtbarkeit fest.

Nach Aufrollen und Wasserwellung stellt man fest, daß die Haare sprunghafter, weicher und etwas leuchtender sind. Der Halt der Wasserwellung ist beträchtlich verlängert.

B e i s p i e l A47

Verstärkungsmittel für Wasserwellung bei fetten Haaren.

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| Copolymeres aus Vinylacetat/Crotonsäure 90/10 MG 70 000 | 2,5 g |
| Copolymeres aus Polyvinylpyrrolidon/Vinylacetat 60/40 (Viskosität 4 Centipoise bei 5 % in Äthanol bei 25°C) | 0,5 g |
| Polymeres, hergestellt gemäß Beispiel 7 | 0,3 g |
| Triäthanolamin, soviel wie erforderlich für pH 7 | |
| Äthylalkohol | 10 ml |
| Wasser, soviel wie erforderlich auf | 100 ml |

Man bringt diese Lotion auf benetzte und abgetrocknete Haare nach dem Shampooieren und vor dem Einrollen zur Wasserwellung auf.

Man stellt bei benetzten Haaren eine leichte Schlichtbarkeit fest.

Nach Einrollen und Wasserwellung stellt man fest, daß die Haare sprunghafter, weicher und etwas leuchtender sind. Der Halt der Wasserwellung ist beträchtlich verlängert.

B e i s p i e l A48

-54-

Verstärkungsmittel für Wasserwellung bei fetten Haaren.

| | |
|-----------------------------------------------------|--------|
| Copolymeres aus Vinylacetat/Crotonsäure 90/10 | |
| MG 50 000 | 2,5 g |
| Copolymeres aus Polyvinylpyrrolidon/Vinylacetat | |
| 60/40 (Viskosität 3,5 Centipoise bei 5 % in Äthanol | |
| bei 25°C) | 0,5 g |
| Polymeres, hergestellt gemäß Beispiel 9 | 0,3 g |
| Triäthanolamin, | |
| soviel wie erforderlich für pH 7 | |
| Äthylalkohol | 10 ml |
| Wasser, soviel wie erforderlich auf | 100 ml |

Man bringt diese Lotion auf benetzte und abgetrocknete Haare nach dem Shampooieren und vor dem Einrollen für die Wasserwellung auf.

Man stellt bei benetzten Haaren eine leichtere Schlichtbarkeit fest.

Nach Einrollen und Wasserwellung stellt man fest, daß die Haare sprunghaftiger, weicher und etwas leuchtender sind. Der Halt der Wasserwellung ist beträchtlich verlängert.

B e i s p i e l A49

Verstärkungsmittel für Wasserwellung bei gefärbten, fettigen Haaren.

| | |
|-----------------------------------------------------|-------|
| Copolymeres aus Vinylacetat/Crotonsäure 90/10 | |
| MG 50 000, mit Triäthanolamin neutralisiert | 2,5 g |
| Copolymeres aus Polyvinylpyrrolidon/Vinylacetat | |
| 60/40 (Viskosität 3,7 Centipoise bei 5 % in Äthanol | |
| bei 25°C) | 0,5 g |
| Polymeres, hergestellt gemäß Beispiel 1a | 0,5 g |
| Dimethylhydroxymethyl-cetylammonium-chlorid | 0,1 g |
| NaCl | 0,5 g |

Chlorwasserstoffsäure,
soviel wie erforderlich für pH 8

Äthylalkohol 50 ml
Wasser, soviel wie erforderlich auf 100 ml

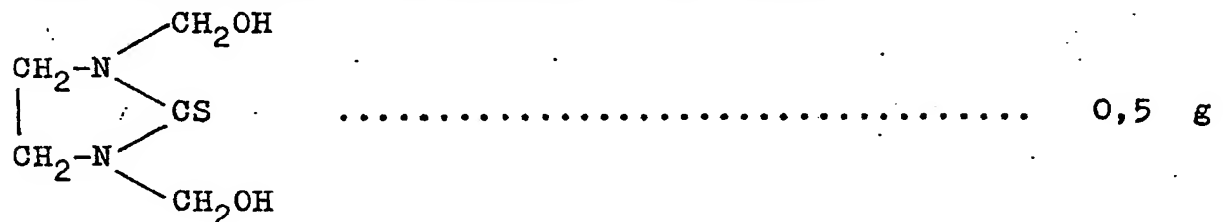
Man bringt diese Lotion auf benetzte und abgetrocknete Haare nach dem Shampooieren auf. Man legt das Haar mit einer Bürste in Form, während man die Haare mit einem Handtrockner trocknet.

Man stellt ein sehr gutes Gleiten der Bürste und einen verlängerten Halt der Frisur fest. Man stellt ebenfalls fest, daß die Haare leuchtender und weicher sind.

B e i s p i e l A50

Strukturierende Lotion ohne Spülen.

Dimethyloläthylen-thioharnstoff der Formel



Polymeres, hergestellt gemäß Beispiel 10 0,6 g
Phosphorsäure,
soviel wie erforderlich für pH 3
Wasser, soviel wie erforderlich auf 100 ml

Man bringt diese Lotion auf gewaschene und abgetrocknete Haare nach dem Shampooieren und vor der Wasserwellung auf.

Man stellt fest, daß die Haare in benetztem Zustand sich leicht schlichten lassen und daß sie einen seidigen Griff aufweisen.

Nach Wasserwellung und Trocknung sind die Haare leuchtend und und sprunghaft. Sie besitzen Körper und Volumen und ihr Griff ist weich.

509823/0954

B e i s p i e l A51

Rinse (Spüllotion) für feine und weiche Haare.

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| Vaselineöl | 7,5 g |
| Dimethyldistearylammonium-chlorid | 1 g |
| $R-O- [C_2H_3O (CH_2OH)]_6H$ (R = Alkyl mit $C_{16}-C_{18}$) | 3,75 g |
| $C_{12}H_{25}- [C_2H_3O (CH_2OH)]_4H$ | 3,75 g |
| Polymeres, hergestellt gemäß Beispiel 9 | 2 g |
| Quaternäre Copolymere aus Polyvinylpyrrolidon mit einem Molekulargewicht in der Größenordnung von 1 000 000, durch die Fa. GENERAL ANILINE AND FILM CORPORATION unter der Handelsbezeichnung "GAFQUAT 755" vertrieben | 2,5 g |
| Zitronensäure, soviel wie erforderlich für pH 3 | |
| Wasser, soviel wie erforderlich auf | 100 g |

Man bringt diese Lösung auf benetzte und abgetrocknete Haare nach dem Shampoonieren auf, beläßt sie 5 Minuten und spült dann.

Man stellt ein sehr gutes Schlichten der benetzten Haare fest.

Nach Wasserwellung und Trocknung sind die Haare sprunghaftig, leicht zu frisieren und leuchtend.

. 57.

B e i s p i e l A52

Anionisches Shampoo.


| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Triäthanolaminlaurylsulfat mit 40 % aktivem Material | 30 g |
| Koprafettsäuren-diäthanolamide | 1,5 g |
| Polymeres, hergestellt gemäß Beispiel 1a (100 % aktives Material) | 1 g |
| Polymeres mit der Einheit $\left[\text{Y}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2 \right]$ worin Y für $-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{ } \end{array} \text{N}-$ oder $-\text{N}-\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ | |
| steht, wobei diese zwei Gruppierungen statistisch verteilt sind | 0,5 g |
| Destilliertes Wasser, soviel wie erforderlich auf pH = 7,5 | 100 g |

Man bringt ungefähr 10 cm³ dieser klaren Lösung auf zuvor benetztes Haar auf. Man massiert leicht. Man spült mit Wasser und führt eine zweite Anwendung durch. Man massiert kräftig, um einen reichen Schaum zu erhalten, wartet 1 Min., um eine Festsetzung des Polymeren auf den Haaren zu erreichen und spült dann.

Man stellt eine große Leichtigkeit bei der Schlichtung der benetzten Haare fest (der Kamm gleitet leicht durch die Haare) das Haar ist sehr weich, seidig, beweglich, die Wasserwellung erfolgt mit großer Leichtigkeit. Nach Trocknung und nach dem Frisieren der trockenen Haare stellt man ebenfalls eine leichte Schlichtbarkeit fest. Die Haare sind sprungkraftig und geordnet.

B e i s p i e l A53

Kationisches Shampoo.

| | | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|---|
| Tetradecyltrimethylammonium-bromid | 75 | g |
| Mit 12 Mol Äthylenoxyd oxyäthylenierter Lauryl- alkohol | 50 | g |
| Polymeres, hergestellt gemäß Beispiel 1a | 5 | g |
| Polymeres mit der Einheit $\text{[Y-CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{]}$ worin Y für -N-  -N- oder -N- $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH} \end{array}$ | | |
| steht, wobei diese beiden Gruppierungen statistisch verteilt sind | 0,5 | g |
| Milchsäure, soviel wie erforderlich für pH 5 bis 5,5 | | |
| Destilliertes Wasser, soviel wie erforderlich auf | 1000 | g |

Man bringt diese Lösung von klarem Aussehen auf gefärbte Haare auf. Nach dem Massieren spült man mit Wasser und führt dann eine zweite Anwendung durch. Man massiert kräftig, um einen reichen Schaum zu erhalten und spült dann.

Man stellt eine große Leichtigkeit bei der Schlichtung der befeuchteten Haare fest (der Kamm gleitet leicht durch die Haare), das Haar ist sehr weich, seidig, geschmeidig, die Wasserwelling erfolgt mit großer Leichtigkeit. Nach Trocknung und beim Frisieren der trockenen Haare stellt man ebenfalls eine leichte Schlichtbarkeit fest. Die Haare sind sprunghaft und geordnet.

509823/0994

- 59.

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Kosmetisches Mittel für Haare mit einem Gehalt an mindestens einem wasserlöslichen, vernetzten Polymeren, ausgewählt unter

(I) vernetzten Polymeren, die durch Vernetzung eines Polyaminopolyamids erhalten wurden, das durch Polykondensation einer sauren Verbindung, die ausgewählt ist unter

(i) organischen Dicarbonsäuren

(ii) aliphatischen Mono- und Dicarbonsäuren mit Äthylenischer Doppelbindung,

(iii) den Estern der zuvor genannten Säuren,

(iv) den Mischungen dieser Verbindungen

mit einem Polyamin, das ausgewählt ist unter bis-primären und mono- oder disekundären Polyalkylenpolyaminen erhalten wurde, wobei 0 bis 20 Mol-% dieses Polyamins durch Hexamethyldiamin oder 0 bis 40 % dieses Polyamins durch ein bisprimäres Amin, vorzugsweise Äthyldiamin, oder durch ein bis-sekundäres Amin, vorzugsweise Piperazin, ersetzt sein können, wobei die Vernetzung mit einem Vernetzungsmittel, das ausgewählt ist unter Epihalohydrinen, Diepoxyden, Dianhydriden und den zweifach ungesättigten Derivaten erfolgt,

oder ausgewählt unter

509823/0994

60.

(II) den vernetzten Polymeren (I), die mit einem Alkylierungsmittel das ausgewählt ist unter

- (a) Epoxyden,
- (b) äthylenisch ungesättigten Verbindungen,
- (c) Chloressigsäure,
- (d) Propansulton oder Butansulton,

alkyliert wurden
dadurch gekennzeichnet, daß die Vernetzung mit 0,025 bis 0,35 Mol Vernetzungsmittel pro Amingruppierung des Polyaminoamids erfolgt und im erhaltenen Mittel das vernetzte Polymere die nachfolgenden Merkmale aufweist:

- (1) unter Bildung einer 10 %igen Lösung ist es in Wasser vollständig löslich, ohne dass sich ein Gel bildet,
- (2) die Viskosität einer 10 %igen Lösung des Polymeren in Wasser von 25°C ist größer als 3 Centipoise,
- (3) es weist keine reaktive Gruppierung auf, besitzt keine alkylierende Eigenschaft und ist chemisch stabil.

2. Mittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Herstellung des Polyaminopolyamids verwendete saure Verbindung ausgewählt ist unter Adipinsäure, Terephthalsäure, den Estern dieser Säuren, den Additionsprodukten von Äthylendiamin mit Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure oder deren Estern.

3. Mittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das zur Herstellung des Polyaminopolyamids verwendete Polyalkylenpolyamin ausgewählt ist unter Diäthylentriamin, Dipropylentriamin, Triäthylentetramin und deren Mischungen mit Äthylendiamin, Hexamethyldiamin und Piperazin.

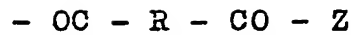
- 60 -

509823/0994

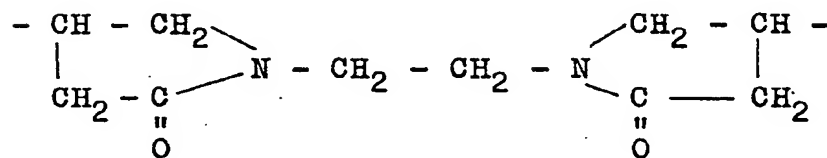
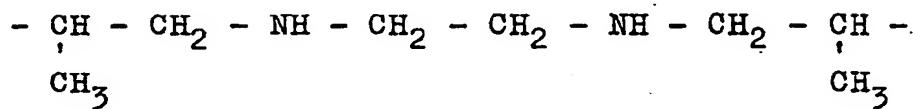
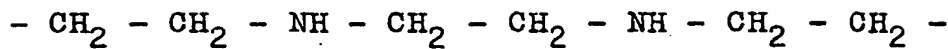
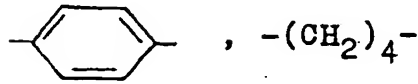
. 61.

4. Mittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Vernetzungsmittel ausgewählt ist unter Divinylsulfon, Methylen-bis-acrylamid, Diglycidyläther und N,N'-Bis-epoxypiperazin.
5. Mittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Vernetzungsmittel Epichlorhydrin verwendet.
6. Mittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das vernetzte Polymere durch 0,025 bis 0,35 Mol Vernetzungsmittel pro Amingruppierung des Polyaminopolyamids erhalten wurde.
7. Mittel gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das vernetzte Polymere durch mindestens 0,025 bis 0,2 Mol Vernetzungsmittel pro Amingruppierung des Polyaminopolyamids erhalten wurde.
8. Mittel gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das vernetzte Polymere durch mindestens 0,025 bis 0,1 Mol Vernetzungsmittel pro Amingruppierung des Polyaminopolyamids erhalten wurde.
9. Mittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die 10 %ige Lösung des vernetzten Polymeren in Wasser von 25°C eine Viskosität zwischen 3 und 200 Centipoise aufweist.
10. Mittel gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die 10 %ige Lösung des vernetzten Polymeren in Wasser bei 25°C eine Viskosität gleich oder größer als 20 Centipoise und kleiner als 50 Centipoise aufweist.
11. Mittel gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyaminopolyamid durch die Einheit der Formel

. 62. -



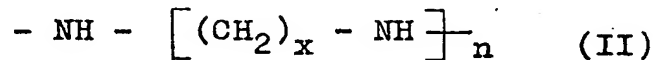
gebildet ist, worin R die Bedeutungen:



besitzt,

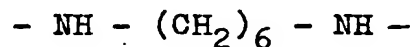
und die Gruppe Z:

bei einem Anteil von 60 bis 100 Mol-% den Rest



darstellt, worin $x = 2$ und $n = 2$ oder 3 oder $x = 3$ und $n = 2$ bedeuten,

bei einem Anteil von 0 bis 20 Mol-% den Rest



darstellt,

bei einem Anteil von 0 bis 40 Mol-% den obigen Rest (II) bedeutet, worin $x = 2$ und $n = 1$ oder den Rest



bedeutet.

- 63 -

12. Mittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das vernetzte Polymere durch Polykondensation von Adipinsäure und Diäthylentriamin und anschließende Vernetzung mit einem Vernetzungsmittel, ausgewählt unter Epichlorhydrin, Methylen-bis-acrylamid, N,N'-Bis-epoxypropylpiperazin und Divinylsulfon, hergestellt ist.
13. Mittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das vernetzte Polymere durch Polykondensation von Adipinsäure und einer Mischung von Diäthylentriamin und Piperazin und anschließende Vernetzung mit einem Vernetzungsmittel, ausgewählt unter Epichlorhydrin, Methylen-bis-acrylamid, N,N'-Bis-epoxypropylpiperazin und Divinylsulfon, hergestellt ist...
14. Mittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das vernetzte Polymere durch Polykondensation von Adipinsäure und Diäthylentetramin und anschließende Vernetzung mit einem Vernetzungsmittel, ausgewählt unter Epichlorhydrin, Methylen-bis-acrylamid, N,N'-Bis-epoxypropylpiperazin und Divinylsulfon, hergestellt ist
15. Mittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das vernetzte Polymere durch Polykondensation von Methylitaconat mit Äthylendiamin und Diäthylentriamin und anschließende Vernetzung mit einem Vernetzungsmittel, ausgewählt unter Epichlorhydrin, Methylen-bis-acrylamid, N,N'-Bis-epoxypropylpiperazin und Divinylsulfon, hergestellt ist.
16. Mittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das vernetzte Polymere durch Polykondensation von Methylacrylat mit Äthylendiamin und Diäthylentriamin und anschließende Vernetzung mit einem Vernetzungsmittel

. 64 .

tel, ausgewählt unter Epichlorhydrin, Methylen-bis-acrylamid, N,N'-Bis-epoxypropylpiperazin und Divinylsulfon, hergestellt ist.

17. Mittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das vernetzte Polymere durch Polykondensation von Methylmethacrylat mit Äthylendiamin und Diäthylentriamin und anschließende Vernetzung mit einem Vernetzungsmittel, ausgewählt unter Epichlorhydrin, Methylen-bis-acrylamid, N,N'-Bis-epoxypropylpiperazin und Divinylsulfon, hergestellt ist.
18. Mittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das vernetzte Polymere durch ein Epoxyd alkyliert ist.
19. Mittel gemäß Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß das Epoxyd ausgewählt ist unter Glycidol, Äthylenoxyd und Propylenoxyd.
20. Mittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das vernetzte Polymere durch eine äthylenisch ungesättigte Verbindung alkyliert ist.
21. Mittel gemäß Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung mit äthylenischer Doppelbindung ausgewählt ist unter Acrylsäure und Acrylamid.
22. Mittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es das vernetzte Polymere oder das alkylierte vernetzte Polymere in einem Shampoo zusammen mit einem nicht-ionischen, anionischen, kationischen, amphoteren oder zwitterionischen oberflächenaktiven Mittel enthält.

. 65 .

23. Mittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es das vernetzte Polymere oder das vernetzte und alkylierte Polymere zusammen mit einem restrukturierenden Mittel enthält.
24. Mittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es einen pH zwischen 2 und 11 aufweist.
25. Mittel gemäß Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß es einen pH zwischen 3 und 8 aufweist.
26. Mittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es das vernetzte Polymere oder das vernetzte und alkylierte Polymere in einem Anteil von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, enthält.
27. Mittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es das vernetzte Polymere oder das vernetzte und alkylierte Polymere zusammen mit einem in Wasser löslichen Elektrolyten enthält.
28. Mittel gemäß Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt ein Chlorid oder Acetat von Natrium, Kalium, Ammonium oder Kalzium ist.
29. Mittel gemäß Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt in einer Menge zwischen 0,01 und 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, vorliegt.
30. Mittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyaminopolyamid durch Polykondensation eines Polyalkylenpolyamins, ausgewählt unter Diäthylentriamin, Triäthylentetramin, Dipropylentriamin und deren Mischungen, mit einer Säure, ausgewählt unter Adipinsäure, deren Dimethylester und dem Zwischenprodukt aus

. 66.

der Addition eines Moleküls Äthylendiamin mit zwei Molekülen Acrylsäuremethylester, Methacrylsäuremethylester oder Itaconsäuremethylester, erhalten ist.

31. Polymeres Polyaminopolyamid, hergestellt durch Vernetzung eines Polyaminopolyamids, das durch Polykondensation einer sauren Verbindung, ausgewählt unter

- (i) organischen Dicarbonsäuren,
- (ii) aliphatischen Mono- und Dicarbonsäuren mit äthylenischer Doppelbindung,
- (iii) den Estern der zuvor genannten Säuren,
- (iv) den Mischungen dieser Verbindungen

mit einem Polyamin, ausgewählt unter bisprimären und mono- oder disekundären Polyalkylenpolyaminen erhalten wurde, wobei 0 bis 20 Mol-% dieses Polyamins durch Hexamethyldiamin oder 0 bis 40 % dieses Polyamins durch ein bisprimäres Amin, vorzugsweise Äthylendiamin, oder durch ein bissekundäres Amin, vorzugsweise Piperazin, ersetzt sein können, und wobei die Vernetzung mit einem Vernetzungsmittel, ausgewählt unter Epihalohydrinen, Diepoxyden, Dianhydriden und zweifach ungesättigten Derivaten erfolgt,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass es mit einem Alkylierungsmittel, ausgewählt unter

- (a) Epoxyden,
- (b) äthylenisch ungesättigten Verbindungen,
- (c) Chloressigsäure,
- (d) Propansulton oder Butansulton,

alkyliert ist.

509823/0994

. 67.

32. Polymeres gemäß Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, daß es durch Glycidol oder Acrylamid alkyliert ist.
33. Mittel gemäß Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis Elektrolyt:Polymeres zwischen 0:1 und 1,5:1 liegt.
34. Verfahren zur Alkylierung von vernetzten polymeren Polyaminopolyamiden gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Polymere in wäßriger Lösung bei einer Temperatur zwischen 10 und 95°C mit einem Alkylierungsmittel, ausgewählt unter
- (a) Epoxyden,
 - (b) einer Äthylenisch ungesättigten Verbindung,
 - (c) Chloressigsäure und
 - (d) Propansulton oder Butansulton,
- behandelt.
35. Verfahren gemäß Anspruch 34, dadurch gekennzeichnet, daß man als Epoxyd das Glycidol, das Äthylenoxyd oder das Propylenoxyd verwendet.
36. Verfahren gemäß Anspruch 34, dadurch gekennzeichnet, daß man als Äthylenisch ungesättigte Verbindung das Acrylamid verwendet.
